

UNIVERSITE DE NANCY

FACULTE DES SCIENCES

THESES

PRESENTEES A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR-INGENIEUR

PAR ANDRE ZOULALIAN

Ingénieur E.N.S.I.C.

Licencié ès-Sciences

DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR DU FLUIDE, AVANCEMENT DE REACTIONS CHIMIQUES
ISOTHERMES D'ORDRE 1 ET 2, ETAT DE MELANGE DES MOLECULES,
DANS UN REACTEUR NON IDEAL

PROPOSITION DONNEE PAR LA FACULTE
LA METHODE DE MONTE CARLO APPLIQUEE AU GENIE CHIMIQUE

SOUTENUE LE

1969, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. P. LE GOFF
MM. J. BASTICK
J. VILLERMAUX
C. PROST

Président

Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551914_0018

THESES

PRESENTEES A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR-INGENIEUR

PAR ANDRE ZOULALIAN

Ingénieur E.N.S.I.C.

Licencié ès-Sciences

DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR DU FLUIDE, AVANCEMENT DE REACTIONS CHIMIQUES
ISOTHERMES D'ORDRE 1 ET 2, ETAT DE MELANGE DES MOLECULES,
DANS UN REACTEUR NON IDEAL

PROPOSITION DONNEE PAR LA FACULTE

LA METHODE DE MONTE CARLO APPLIQUEE AU GENIE CHIMIQUE

SOUTENUE LE

1969, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. P. LE GOFF

Président

MM. J. BASTICK

J. VILLERMAUX

Examineurs

C. PROST



ANNEE SCOLAIRE 1968-69DOYEN : M. AUBRYASSESEUR : M. GAYDoyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULTProfesseurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY -
LAPORTE - EICHBORN - CAPELLE - CODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ -
DIEUDONNE - DE MALLEMAN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER -
GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL -Maîtres de Conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET
Mle MATHIEUProfesseurs

MM.

ROUBAULT	Géologie	GAYET	Physiologie
VEILLET	Biologie Animale	HADNI	Physique
BARRIOL	Chimie Théorique	*BASTICK	Chimie
BIZETTE	Physique	DUCHAUFOR	Pédologie
GUILLIEN	Electronique	GARNIER	Agronomie
LEGRAS	Mécanique Rationnelle	NEEL	Chimie Organique Indus.
BOLFA	Minéralogie	BERNARD	Géologie Appliquée
NICLAUSE	Chimie	*CHAMPIER	Physique
FAIVRE	Physique Appliquée	*GAY	Chimie Biologique
AUBRY	Chimie Minérale	STEPHAN	Zoologie
COPPENS	Radiogéologie	*CONDE	Zoologie
DUVAL	Chimie	*WERNER	Botanique
FRUHLING	Physique	EYMARD	Calcul Différentiel & Intégral
HILLY	Géologie	LEVISALLES	Chimie Organique
LE GOFF	Génie Chimique	FELDEN	Physique
SUHNER	Physique Expérimentale	*GOSSE	Mécanique Physique
CHAPON	Chimie Biologique	*DAVOINE	Physique (ENSMIN)
HEROLD	Chimie Minérale Indus.	HORN	Physique (1° Cycle)
SCHWARTZ B.	Exploitation Minière	*ROCCI	Géologie
MALAPRADE	Chimie	*Mme LUMER	Mathématiques
*MANGENOT	Botanique	N...	Chimie Biologique
N...	Analyse Supérieure	N...	Mécanique Appliquée
N...	Mécanique Rationnelle	N...	Chimie Physique
N...	Méthodes Mathématiques de la Physique		

(+) Professeur titulaire à titre personnel

MAITRES DE CONFERENCES

Mme BASTICK	Chimie P.C. Epinal
MM. GUDEFIN	Physique
VUILLAUME	Psychophysiologie
FRENTZ	Biologie Animale
MARI	Chimie (ISIN)
AUROUZE	Géologie
DEVIOT	Physique du Solide
FLECHON	Physique P.C.
Mle HUET	Mathématiques C.B.G.
VIGNES	Métallurgie
BALESDENT	Thermodynamique, Chimie Appliquée (ENSIC)
BLAZY	Minéralogie Appliquée (ENSG)
JANOT	Physique P.C. Epinal
JACQUIN	Pédologie et Chimie Agricoles
MAINARD	Physique M.P.
CACHAN	Entomologie Appliquée (ENSA)
MARTIN	Chimie P.C.
PAULMIER	Mécanique Expérimentale
PROTAS	Minéralogie
JOZEFOWICZ	Physico-chimie
JORAIN	Géologie C.B.G.
RIVAIL	Chimie Appliquée (CUCES)
VILLERMAUX	Génie Chimique
METCHE	Biochimie Appliquée (brasserie)
PAIR	Mathématiques Appliquées
BAUMANN	Physique 1 ^{er} Cycle
DURAND	Physique
GRANGE	Physique (ISIN)
DEPAIX	Probabilités et Statistique
BAVEREZ	Chimie (ENSIC)
N...	Mécanique des fluides (ISIN)
N...	Mécanique (ISIN)
N...	Mathématiques
N...	Mathématiques P.C.
N...	Mathématiques C.B.G.
N...	Physiologie Animale
N...	Mathématiques M.P.
N...	Exploitation Minière (ENSMIN)

"Dans le dessein de Dieu chaque homme est appelé à se développer, car toute vie est vocation. Dès la naissance, est donné à tous en germe un ensemble d'aptitudes et de qualités à faire fructifier : leur épanouissement, fruit de l'éducation reçue du milieu et de l'effort personnel, permettra à chacun de s'orienter vers la destinée que lui propose son créateur. Doué d'intelligence et de liberté, il est responsable de sa croissance, comme de son salut. Aidé, parfois gêné par ceux qui l'éduquent et l'entourent, chacun demeure, quelles que soient les influences qui s'exercent sur lui, l'artisan principal de sa réussite et de sa volonté, chaque homme peut grandir en humanité, valoir plus, être plus."

Encyclique "Populorum progressio" le développement des peuples. N° 15.

A mes parents,

A mes frères et à leur famille,

A vous tous qui m'aimez et que j'aime.

A mon Maître,

Monsieur le Professeur J. VILLERMAUX.

AVANT-PROPOS

Le présent travail, proposé en septembre 1966 par Monsieur le Professeur J. VILLERMAUX, a été réalisé sous sa direction au Laboratoire de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques.

Nous sommes très heureux de pouvoir exprimer ici à notre Maître notre profonde reconnaissance pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de nous prodiguer et l'attention constante qu'il a portée à notre travail.

Ses brillantes qualités humaines et scientifiques nous ont apporté une aide très précieuse.

Que notre Maître veuille trouver ici l'expression de notre grande admiration pour son bel exemple de travail et de persévérance donné quotidiennement.

Nous sommes extrêmement sensible à l'honneur que nous fait Monsieur le Professeur P. LE GOFF en acceptant de présider notre jury de thèse et le remercions respectueusement d'avoir mis à notre disposition le potentiel scientifique et financier de son Laboratoire.

Nous remercions vivement Monsieur le Professeur J. BASTICK, Directeur de l'E.N.S.I.C., de la bienveillance qu'il nous a toujours témoignée depuis notre entrée à l'Ecole et de l'honneur qu'il nous fait en étant membre de notre jury.

Nous sommes touchés par la présence dans notre jury de Monsieur C. PROST, Maître de Conférences à l'I.U.T. et lui adressons nos remerciements sincères.

Nous exprimons notre déférente reconnaissance à Monsieur P. JEAN, Président Directeur Général de la Société Péchiney-Saint-Gobain pour nous avoir permis d'entreprendre ce travail.

Toute notre gratitude va également à la Direction des Recherches qui a montré un intérêt bienveillant pour nos travaux et a su créer des contacts des plus fructueux grâce à des rencontres et discussions avec différents membres de la Société.

Nous ne pouvons ignorer l'aide précieuse, fondamentale et l'obligeance de Madame S. VILLERMAUX, Maître Assistante à la Faculté des Sciences de Nancy, et de Mademoiselle C. ROY, Technicienne du C.N.R.S. Aussi, qu'il nous soit permis, avec nos vifs remerciements, de les intégrer à notre travail.

Nous garderons le meilleur souvenir de tous nos camarades du Laboratoire, chefs d'équipe, chercheurs, techniciennes et techniciens, pour l'excellente et fructueuse collaboration qui exista sans cesse entre nous.

Que toutes les personnes qui nous ont aidé dans notre travail et tout spécialement le personnel technique et administratif du Laboratoire reçoivent ici l'expression de nos vifs remerciements.

PREMIERE THESE

DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR DU FLUIDE,
AVANCEMENT DE REACTIONS CHIMIQUES ISOTHERMES D'ORDRE 1 ET 2,
ETAT DE MELANGE DES MOLECULES,
DANS UN REACTEUR NON IDEAL

Note pour le lecteur

Le lecteur trouvera sur des feuilles colorées à la fin de chaque chapitre, les références et les notations de celui-ci et de ses annexes.

LETTRE DE MOTIVATION

Proposition donnée par la Faculté :

LA METHODE DE MONTE-CARLO APPLIQUEE

AL GIESE GIESE

INTRODUCTION GENERALE

LEVENSPIEL et BISCHOFF [1] définissent comme réacteur chimique, tout appareil dans lequel un fluide peut évoluer de plusieurs façons :

- il peut être chauffé ou refroidi,
- il peut gagner ou perdre de la matière par transfert avec une phase adjacente,
- il peut réagir chimiquement pour donner des substances nouvelles.

Pour prévoir les performances chimiques d'un réacteur, il est nécessaire de connaître :

- la vitesse de transformation du fluide en fonction des paramètres extérieurs,
- le régime d'écoulement du fluide dans le réacteur.

De tous les régimes d'écoulements, il en existe deux, qualifiés d'idéaux par opposition aux autres, à savoir :

- l'écoulement piston, caractérisé par un temps de séjour unique de toutes les molécules et un brassage nul de celles qui pénètrent dans le réacteur à des temps différents,
- l'écoulement dans un réacteur parfaitement agité, où les molécules peuvent séjourner pendant des temps quelconques, et où le fluide a une composition uniforme dans le réacteur.

Pour ces deux types d'écoulements idéaux, il est possible de déterminer les bilans de matière, de chaleur, de quantité de mouvement et les performances chimiques des réacteurs correspondants [2].

Dans un réacteur réel, l'écoulement du fluide est différent des deux écoulements idéaux. D'une manière générale, les molécules séjournent pendant des temps différents (réacteur non piston) et la composition du fluide à l'intérieur du réacteur n'est pas homogène (réacteur non parfaitement agité).

Nous avons conçu dans ce travail, un réacteur (chapitre III) où l'écoulement du fluide est non idéal et qui, d'après [1] peut être caractérisé ainsi :

- le fluide qui traverse le réacteur est monophasé et liquide,
- le fluide est maintenu à une température constante (réacteur isotherme),
- il n'y a pas de transfert de matière avec la phase solide constituant le réacteur,
- le fluide évolue chimiquement sans variation de phase et de volume et les réactions chimiques considérées sont, du point de vue cinétique, soit du 1^{er} ordre, soit du 2^{ème} ordre.

Pour atteindre les performances chimiques d'un tel réacteur, il est nécessaire de connaître très exactement la nature de l'écoulement du fluide. La difficulté même de cette détermination et de son interprétation nous conduit à envisager une approche indirecte du problème, en étudiant, dans un premier stade, la distribution des temps de séjour des molécules dans le réacteur. Cette information ne définit pas d'une manière complète l'écoulement du fluide, mais elle est relativement facile à obtenir expérimentalement (chapitre IV).

Cependant, la connaissance des distributions de temps de séjour expérimentales (en abrégé DTSE) permet de prévoir les performances chimiques du réacteur pour tous processus chimiques où la vitesse de réaction est une fonction linéaire de la concentration. Nous avons, dans ce but, étudié dans le chapitre V de notre travail, une réaction chimique isotherme, d'ordre 1 : l'hydrolyse du chlorure de butyle tertiaire

Lorsque la loi de vitesse n'est plus linéaire en concentration, il faut adjoindre à l'information donnée par les DTSE, un renseignement supplémentaire relatif au mélange des molécules dans le réacteur.

DANCKWERTS [3] caractérise le brassage des molécules par un indice de mélange J qui varie, pour une même DTSE, de façon monotone entre deux valeurs limites propres aux mélanges minimal [3] et maximal [4] des molécules dans le réacteur.

RIPPIN [5] montre sur un modèle de brassage à deux compartiments [6] que l'indice de mélange J ne suffit pas à lui seul à caractériser le brassage ; celui-ci doit être défini non pas par un simple paramètre mais plutôt à l'aide d'une fonction de mélange. Dans son modèle à deux compartiments, RIPPIN considère une fonction faisant intervenir l'âge interne des molécules dans le réacteur.

Pour rendre compte des mélanges intermédiaires des molécules dans un réacteur, nous introduisons, dans le chapitre VI, un modèle théorique de brassage dans lequel la fonction de mélange ne dépend que du temps de séjour des molécules.

Nous étudions en outre, une réaction chimique isotherme, d'ordre 2 : la saponification de l'acétate d'éthyle. Les valeurs expérimentales de la conversion des réactifs à la sortie du réacteur, doivent être différentes de celles susceptibles d'être calculées à partir des modèles théoriques d'écoulement rendant compte des DTSE du fluide. Cependant, elles nous permettent de préciser, à l'aide du modèle théorique de brassage, le mélange des molécules dans le réacteur.

REFERENCES DU CHAPITRE I

- [1] LEVENSPIEL O., BISCHOFF K.B., Advances in Chemical Engineering
1963, 4, 95
- [2] VILLERMAUX J., Introduction à la théorie des réacteurs chimiques
(1968)
- [3] DANCKWERTS P.V., Chem. Eng. Sci., 1958, 8, 93
- [4] ZWIETERING Th.N., Chem. Eng. Sci., 1959, 11, 1
- [5] RIPPIN, D.W.T., Chem. Eng. Sci., 1967, 22, 247
- [6] NG G.Y.C., RIPPIN D.W.T., Third European Symposium on Chemical
Reaction Engineering, Amsterdam Sept.
1964, p. 161, Pergamon Press, Oxford,
1965

II

RESUME ET CONCLUSIONS DU TRAVAIL REALISE

Plan

II.1 - LE REACTEUR EXPERIMENTAL	p. II.1
II.2 - DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR DU FLUIDE DANS LE REACTEUR EXPERIMENTAL	p. II.1
II.3 - PERFORMANCE CHIMIQUE DU REACTEUR EXPERIMENTAL POUR UNE REACTION ISOTHERME DU 1er ORDRE	p. II.3
II.4 - PERFORMANCES CHIMIQUES DU REACTEUR EXPERIMENTAL POUR UNE REAC- TION ISOTHERME, D'ORDRE 2	p. II.4

Références du chapitre II

Abréviations et notations du chapitre II

II.1 - LE REACTEUR EXPERIMENTAL (Chapitre III)

Le réacteur étudié est un réacteur tubulaire, garni d'un empilement de billes de verre, précédé par un réacteur agité : le prémélangeur.

La présence de ce dernier a été très favorable à la réalisation du travail proposé :

- il permet une alimentation homogène du fluide dans toute la section droite d'entrée du réacteur à garnissage, d'où l'élimination de la dispersion radiale.

- il fait correspondre à une injection impulsion de traceur - plus ou moins bonne à son entrée, une très bonne stimulation du type exponentiel décroissant à l'entrée du réacteur à garnissage. Elle est en outre, uniforme dans toute la section droite d'entrée.

- il assure très rapidement, dans les expériences de conversion chimique, l'homogénéité du fluide réactionnel à l'entrée du réacteur expérimental.

Si Mc WHARF [1] n'a pu conclure, après une étude voisine de la nôtre, sans doute est-ce dû à l'absence de prémélangeur dans son montage expérimental?

A la sortie du réacteur expérimental, les concentrations du traceur dans les expériences de DTS et des réactifs dans les expériences de conversion chimique, sont déterminées par conductimétrie à l'aide de la même sonde conductimétrique 3.

II.2 - DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR DU FLUIDE DANS LE REACTEUR EXPERIMENTAL (Chapitre IV)

II.21 - Détermination expérimentale

Elle est réalisée par la méthode des traceurs (solution NaCl M/10), avec une stimulation transitoire du type impulsion à l'entrée du prémélangeur.

La variation de la concentration du traceur à la sortie du réacteur est suivie par conductimétrie au moyen de la sonde conductimétrique 3.

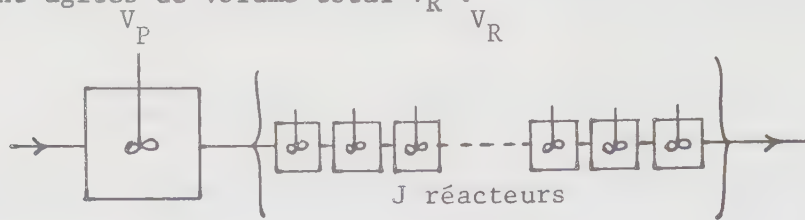
II.22 - Exploitation des CDTSE

II.221 - Les modèles théoriques d'écoulement

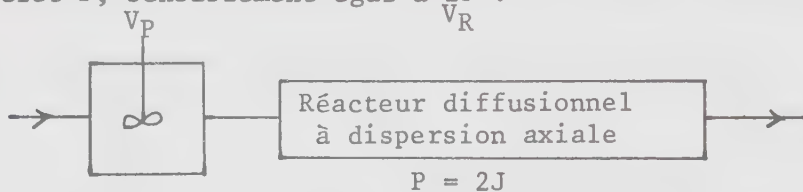
Nous interprétons les DTSE du fluide dans le

réacteur au moyen des deux modèles théoriques d'écoulement suivants :

- un prémélangeur de volume V_P suivi d'une cascade de J réacteurs parfaitement agités de volume total V_R :



- un prémélangeur de volume V_P suivi d'un réacteur où l'écoulement est diffusionnel à dispersion axiale, de volume V_R et avec un critère de Péclet P , sensiblement égal à $2J$:



Ce sont deux modèles théoriques d'écoulement à deux paramètres :

$$\begin{cases} \alpha = \frac{V_P}{V} = \frac{V_P}{V_P + V_R} \\ J \text{ ou } P. \end{cases}$$

II.222 - Détermination des paramètres des modèles théoriques à partir des CDTSE

Quatre méthodes permettent de déterminer les paramètres : trois sont indirectes, la quatrième est une recherche directe par la méthode d'optimisation de ROSENBROCK.

Les CDTSE et les CDTs obtenues à partir des deux modèles d'écoulement, les paramètres étant ceux atteints par optimisation directe, sont confondues. Les méthodes indirectes conduisant à des paramètres voisins de ceux obtenus par optimisation directe, nous pouvons affirmer que les deux modèles rendent effectivement compte des DTSE du fluide dans le réacteur. En effet, l'optimisation d'une courbe expérimentale par un modèle théorique à trois paramètres (V_P , V , J ou P) est dangereuse lorsque nous ignorons les valeurs probables des paramètres ; elle peut conduire, dans certains cas, à plusieurs systèmes de valeurs.

Les DTSE du fluide sont déterminées dans les mêmes conditions de débit que celles des expériences de conversions chimiques.

Le volume total du réacteur expérimental, $V = V_P + V_R$, est évalué avec une précision supérieure à 1,5 %. Le volume du prémélangeur quant à lui, est moins bien défini : ce dernier ne correspond pas à une réalité physique dans le montage expérimental. Il est probable que par suite de la vitesse d'agitation importante (2500 à 3000 T/mn), une fraction du fluide se trouve agitée au-delà de la grille support. Le volume agité doit varier légèrement avec le débit, d'où le manque de précision sur la détermination de V_P .

Cette imprécision sur V_P et par suite sur α , se répercute sur la détermination de J ou P . Cependant, les valeurs de α et J ou P correspondantes, conduisent à des CDTs du fluide, en coordonnées réduites, indépendantes du débit, dans le domaine étudié.

En prenant pour V_P , V , J , P les valeurs moyennes expérimentales, nous déterminons avec une très grande précision les DTSE du fluide pour l'ensemble des débits étudiés. Certes, ces valeurs moyennes engendrent une erreur sur les valeurs théoriques de la conversion calculées à partir des modèles d'écoulement, mais dans tous les cas, ces dernières sont calculées à mieux de 1 %.

II.23 - Conclusions

Dans le domaine des débits relatifs aux expériences de conversion chimique, les paramètres des modèles théoriques d'écoulement rendant compte des DTSE, peuvent être supposés constants et égaux à :

$$\begin{aligned} V_P &= 79,3 \text{ cm}^3 \\ V &= 680,3 \text{ cm}^3 \\ J &= 52 \\ P &= 104 \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \alpha = \frac{V_P}{V} = 0,1165$$

Les deux modèles permettent de représenter les DTSE et de calculer les valeurs théoriques de la conversion du fluide réactionnel à la sortie du réacteur expérimental, avec une précision supérieure à 2 %.

II.3 - PERFORMANCE CHIMIQUE DU REACTEUR EXPERIMENTAL POUR UNE REACTION ISOTHERME DU 1er ORDRE (chapitre V)

La réaction étudiée est l'hydrolyse isotherme du chlorure de butyle tertiaire par le mélange eau-éthanol à 13 % en poids en alcool. La température choisie est de 25,05°C et les conditions opératoires sont telles que le phénomène primaire de mise en solution du chlorure est très rapide. Dans ces conditions, la réaction d'hydrolyse est d'ordre 1 et la constante de vitesse déterminée en réacteur fermé est compatible avec celle trouvée par les autres auteurs.

Nous obtenons la conversion de l'ester, à la sortie du réacteur expérimental, par conductimétrie à l'aide de la sonde conductimétrique 3.

Les deux modèles rendant compte des DTSE et la valeur expérimentale de la constante de vitesse permettent de calculer les valeurs théoriques de la conversion à la sortie du réacteur.

Les valeurs expérimentales sont situées de part et d'autre des courbes théoriques et l'accord paraît bon.

Si nous cherchons en outre, par optimisation directe sur les valeurs expérimentales de la conversion, celle de la constante de vitesse qui fournit pour les deux modèles, les valeurs théoriques les plus voisines des expérimentales, nous retrouvons la valeur expérimentale.

Les deux modèles d'écoulement conduisent à des valeurs égales de la conversion à mieux de 1 %. Nous vérifions ainsi l'équivalence des deux modèles au point de vue DTS du fluide, la conversion d'un réactif pour une réaction d'ordre 1 ne dépendant que du temps pendant lequel la réaction se poursuit.

Les DTSE du fluide, étant peu dispersées autour du temps de passage, les conversions expérimentales, pour une raison analogue à la précédente, sont voisines de celles données par un écoulement idéal du type piston.

L'étude d'une réaction d'ordre 1 dans le réacteur expérimental nous a confirmé que dans ce cas, la connaissance des DTSE du fluide permet celle de sa conversion à la sortie du réacteur.

II.4 - PERFORMANCES CHIMIQUES DU REACTEUR EXPERIMENTAL POUR UNE REACTION ISOTHERME, D'ORDRE 2 (chapitre VI)

La réaction étudiée est la saponification isotherme de l'acétate d'éthyle. Nous opérons avec un excès d'hydroxyde de sodium à l'entrée du réacteur. La température du fluide réactionnel, à la sortie du réacteur, est restée comprise entre 31,9 et 32,3°C durant toutes les expériences.

La réaction de saponification est du 2ème ordre et les constantes de vitesse déterminées par S. VILLERMAUX [2] en réacteur fermé, sont légèrement supérieures à celles trouvées par les autres auteurs. S. VILLERMAUX, dans un travail récent [2], montre que la constante de vitesse de la réaction à une température donnée, varie légèrement avec les concentrations et l'excès relatif des deux réactifs. Ce travail rend compte de la dispersion des valeurs expérimentales.

Nous obtenons la conversion de l'ester, à la sortie du réacteur expérimental, par conductimétrie au moyen de la sonde conductimétrique 3.

Les deux modèles d'écoulement rendant compte des DTSE et les valeurs expérimentales de la constante de vitesse, permettent de calculer quatre valeurs théoriques de la conversion, relatives aux hypothèses suivantes :

- le prémélangeur et tous les mélangeurs de la cascade se comportent en réacteurs parfaitement agités. Le mélange des molécules est donc maximal dans le prémélangeur et dans chacun des mélangeurs. Nous désignons par $Y_{PRE} \cdot Y_{CRPA}$ la conversion ainsi évaluée.

- le prémélangeur est un réacteur parfaitement agité. La conversion dans le réacteur diffusionnel, soit Y_{D-A} , est la solution, avec certaines conditions aux limites, de l'équation différentielle du 2ème ordre résultant d'un bilan de matière dans le réacteur en régime permanent. Y_{D-A} est, dans le cas d'une réaction chimique d'ordre 2, supérieur à Y_{CRPA} ; il en résulte que le mélange des molécules dans le réacteur diffusionnel est voisin du mélange maximal. $Y_{PRE} \cdot Y_{D-A}$ est la conversion globale à la sortie du réacteur expérimental.

- le mélange des molécules dans le réacteur expérimental est minimal ou maximal. Nous désignons respectivement par Y_{ST} et Y_{MM} les conversions obtenues dans ces deux hypothèses de mélange.

Les expériences de conversion correspondant à des valeurs différentes du couple de paramètres expérimentaux A et M, les résultats expérimentaux sont exploités statistiquement sous deux formes :

- la première porte sur l'ensemble des expériences de conversion. Le mélange a 70 % de chance d'être maximal et 27 % d'être minimal.

- dans la seconde, nous éliminons les expériences où la conversion de l'ester est supérieure à 97 %, leurs précisions relatives E étant très mauvaises. Le mélange a 84 % de chance d'être maximal et 19 % d'être minimal.

De tous les états de brassage des molécules susceptibles d'être considérés, le plus probable est le mélange maximal avec une probabilité voisine de 0,84.

Cette conclusion est intrinsèquement liée aux valeurs expérimentales de la constante de vitesse k de la réaction.

Les valeurs de k données par les International Critical Tables [3], TOMMILA [4], sont inférieures aux nôtres. Avec de telles valeurs, si nous exploitons de manière statistique les résultats expérimentaux, nous allons trouver que l'état de mélange le plus probable est un état intermédiaire et peut être l'état de mélange minimal.

Cependant, si nous considérons les expériences de conversion les moins poussées, le calcul avec ces valeurs de k , conduit à une conversion de l'ester en mélange minimal inférieure aux conversions expérimentales. Ceci est en contradiction avec le fait que pour des réactions d'ordre supérieur à 1, cet état de mélange conduit à la conversion maximale des réactifs.

Nous vérifions ainsi, de manière indirecte, les valeurs trouvées par S. VILLERMAUX et la conclusion déduite sur le mélange des molécules dans le réacteur.

Les valeurs théoriques $Y_{PRE} \cdot Y_{CRPA}$, $Y_{PRE} \cdot Y_{D-A}$ sont évaluées avec des hypothèses telles qu'il est logique de les trouver voisines de Y_{MM} . Il en résulte que l'accord avec les valeurs expérimentales (le mélange est maximal dans le réacteur) n'est dû qu'aux hypothèses faites pour leurs calculs.

Un écoulement idéal du type piston dans le réacteur, conduit à des valeurs théoriques Y_{PIST} inférieures à celles relatives au mélange minimal Y_{GT} . Lorsque la DTSE du fluide est peu dispersée, un réacteur idéal piston permet, avec une bonne approximation, le calcul de la conversion des réactifs pour une réaction d'ordre 1. Pour une réaction d'ordre différent de 1, il n'en est rien, à moins que le mélange des molécules dans le réacteur soit minimal ou maximal, selon que l'ordre est supérieur ou inférieur à 1.

L'étude d'une réaction d'ordre 2 nous confirme que, pour un processus chimique où la vitesse de réaction n'est pas une fonction linéaire de la concentration, la connaissance de la DTSE du fluide n'est pas suffisante pour déterminer la conversion des réactifs à la sortie du réacteur. Il est nécessaire de connaître l'état de mélange des molécules, et dans le cas du réacteur expérimental étudié, nous pouvons dire qu'il est maximal. Le prémélangeur doit le favoriser, et il est évident que le garnissage ne peut qu'augmenter le brassage.

Les faibles écarts existant entre les conversions relatives aux mélanges maximal et minimal, ne permettent pas d'envisager une variation de l'état de mélange, la DTSE du fluide étant conservée.

Ce serait là une étude très intéressante nous donnant le moyen de connaître les paramètres susceptibles de changer le mélange des molécules sans modifier la DTSE du fluide. Elle nous permettrait de préciser les variations de la fonction $g(t)$ introduite dans notre modèle théorique de mélange intermédiaire, en fonction de ces mêmes paramètres.

Nous pensons aborder ce problème, dans un délai proche, par l'étude du réacteur où les deux mélanges extrêmes conduisent aux conversions les plus différentes : le réacteur parfaitement agité.

Références du chapitre II

- [1] Mc WHARF J.E., Ph. D. Thèse, University of Rochester (1967)
- [2] VILLERMAUX S., Communication personnelle
- [3] International Critical Tables, Mc Graw-Hill Book Co. Vol. VII,
page 130, (1928)
- [4] TOMMILA E., KOIVISTO A., LYRRA J.P., ANTELL K., HEIMO S., Ann.
Acad. Sci. Fennicae, All 47, 3, (1952)

Abréviations et notations du chapitre II

Abréviations

DTS	: distribution des temps de séjour
DTSE	: distribution expérimentale des temps de séjour
CDTS	: courbe de distribution des temps de séjour
CDTSE	: courbe de distribution expérimentale des temps de séjour

Notations

V	: volume du réacteur expérimental en cm^3 .
V_P	: volume du prémélangeur du modèle théorique d'écoulement en cm^3 .
V_R	: volume de la cascade de réacteurs parfaitement agités ou du réacteur diffusionnel équivalent en cm^3 .
V	= $V_P + V_R$
α	= $\frac{V_P}{V}$
J	: nombre de réacteurs parfaitement agités de la cascade.
P	: critère de Péclet du réacteur diffusionnel du 2ème modèle théorique d'écoulement.
Y	= $\frac{\text{concentration d'un réactif à la sortie du réacteur}}{\text{concentration du même réactif à l'entrée du réacteur}}$
Y_{PRE}	: valeur de Y pour le prémélangeur évoluant en réacteur parfaitement agité.
Y_{CRPA}	: valeur de Y pour la cascade, tous les mélangeurs de la cascade étant parfaitement agités.
$Y_{\text{D-A}}$	: valeur de Y pour le réacteur diffusionnel équivalent à la cascade.
Y_{PIST}	: valeur de Y pour le réacteur expérimental, l'écoulement étant idéal piston.

k	: constante de vitesse en	$\left\{ \begin{array}{l} s^{-1} \text{ pour la réaction chimique} \\ \text{d'ordre 1} \\ \frac{\ell}{\text{mole.mn}} \text{ pour la réaction chimi-} \\ \text{que d'ordre 2} \end{array} \right.$
τ	: temps de passage du fluide dans le réacteur expérimental en s.	
C_0	: concentration en acétate d'éthyle à l'entrée du réacteur en mole/ ℓ .	
A	= $kC_0\tau$	
M	=	<u>concentration d'hydroxyde de sodium à l'entrée du réacteur</u> C_0

III

LE MONTAGE EXPERIMENTAL

Plan

III.1 - HISTORIQUE DE LA REALISATION EXPERIMENTALE DU REACTEUR	p. III.1
III.2 - DESCRIPTION GENERALE DU MONTAGE EXPERIMENTAL	p. III.2
III.21 - Schéma général du montage expérimental	
III.22 - Le réacteur expérimental	
III.221 - Le prémélangeur	
III.222 - Le réacteur à garnissage	
III.223 - L'ensemble cellule de mesure, conversion totale des réactifs	
III.3 - ALIMENTATION DU REACTEUR EN REACTIFS - REGLAGE ET MESURE DES DEBITS D'ALIMENTATION	p. III.5
III.31 - Les bacs de stockage	
III.32 - Les bacs à niveau constant	
III.33 - Réglage et mesure des débits d'alimentation	
III.4 - THERMOSTATATION DES FLUIDES D'ALIMENTATION ET DU REACTEUR	p. III.6
III.5 - MESURE DE LA TEMPERATURE DU FLUIDE REACTIONNEL	p. III.6
III.51 - A la séparation réacteur à garnissage - cellule de mesure	
III.52 - A la partie supérieure du tube de conversion totale	
III.6 - LES CIRCUITS ANNEXES UTILISES AU COURS DES MANIPULATIONS	p. III.6
III.61 - Alimentation en traceur pour les expériences de DTS	
III.62 - Alimentation en mélange chlorure de butyle tertiaire éthanol absolu pour les expériences de conversion chimique d'ordre 1	
III.7 - LES APPAREILS ELECTRONIQUES	p. III.7

Références du chapitre

III.1 - HISTORIQUE DE LA REALISATION EXPERIMENTALE DU REACTEUR

De tous les types d'écoulements non idéaux, deux ont été spécialement étudiés par un très grand nombre d'auteurs [1], à savoir :

- l'écoulement d'un fluide dans un réacteur tubulaire vide,
- l'écoulement d'un fluide dans un réacteur tubulaire rempli d'un garnissage.

Le deuxième type d'écoulement a retenu notre attention, HOVORKA [2] ayant réalisé un travail assez voisin du nôtre dans un réacteur tubulaire muni de chicanes.

Nous avons donc construit un réacteur à garnissage du type tubulaire garni d'un empilement de billes de verre.

Les DTSE du fluide peuvent alors être interprétées comme celles d'un réacteur où l'écoulement du fluide est la superposition d'un écoulement piston et d'une dispersion apparente. Ce sont les modèles théoriques d'écoulement du type diffusionnel qui ont été parfaitement développés et synthétisés par LEVENSPIEL et BISCHOFF [1].

La dispersion apparente dans le réacteur est en général anisotrope et il est nécessaire de distinguer une diffusivité axiale (dans le sens de l'écoulement) et une radiale (sens perpendiculaire à l'écoulement). Cette dernière peut être éliminée en envisageant une introduction homogène du fluide dans toute la section droite d'entrée du réacteur. Dans ce cas précis, les DTSE peuvent être envisagées comme celles d'un réacteur où l'écoulement est diffusionnel à dispersion axiale. C'est un modèle théorique à un seul paramètre : le critère de Péclet axial, soit P . Il est équivalent au point de vue DTS (annexe IV.5 et chapitre V) à l'écoulement dans une cascade de J réacteurs parfaitement agités en série.

Nous disposons ainsi de deux modèles théoriques d'écoulement rendant compte des DTSE du fluide dans les réacteurs à garnissage, à condition toutefois que l'alimentation du fluide soit homogène dans toute la section droite d'entrée.

La détermination des DTSE du fluide dans le réacteur est réalisée expérimentalement par la méthode des stimulations de traceurs. Si nous voulons atteindre avec précision les DTSE; il est nécessaire que :

- la stimulation perturbe le moins possible l'écoulement dans le réacteur
- la stimulation expérimentale soit une bonne représentation de la stimulation théorique. En particulier, dans le cas d'une stimulation du type impulsion de DIRAC (figure a), la stimulation expérimentale doit être voisine de celle représentée sur la figure b et ne pas présenter de

queue comme sur la figure c. Pour cette dernière, la courbe réponse, à la sortie du réacteur, possède une queue plus importante que celle observée avec une impulsion parfaite.



impulsion de DIRAC

Figure a



bonne impulsion
expérimentale

Figure b



mauvaise impulsion
expérimentale

Figure c

De plus, la stimulation doit être introduite d'une manière uniforme dans toute la section droite d'entrée du réacteur si nous voulons supprimer la dispersion radiale.

Afin de préciser les performances chimiques du réacteur, nous étudions dans celui-ci des réactions chimiques isothermes, en phase liquide homogène.

Les remarques précédentes nous ont conduits à faire précéder le réacteur à garnissage d'un réacteur parfaitement agité nommé dans toute la suite de notre travail, le prémélangeur.

La présence de ce prémélangeur :

- permet une alimentation homogène du fluide dans toute la section droite d'entrée du réacteur à garnissage, d'où l'élimination dans ce dernier de la dispersion radiale.
- fait correspondre à une injection impulsion de traceur plus ou moins bonne à son entrée, une très bonne stimulation du type exponentiel décroissant à l'entrée du réacteur à garnissage. Dans toute la section droite d'entrée de ce dernier, elle est en outre uniforme.
- permet d'homogénéiser très rapidement le fluide réactionnel pour les expériences de conversion chimique.

La présence du prémélangeur dans le réacteur expérimental a été certainement très favorable dans la suite de notre travail.

III.2 - DESCRIPTION GENERALE DU MONTAGE EXPERIMENTAL

III.21 - Schéma général du montage expérimental (figure III.1)

Le montage expérimental dans son ensemble est schéma-

tisé sur la figure III.1. Il est réparti sur deux étages :

- le réacteur proprement dit, les accessoires de thermostatisation et de réglage des différents débits, se trouvent sur un étage.

- les réservoirs de stockage, l'alimentation des bacs à niveau constant, sont situés à l'étage supérieur.

III.22 - Le réacteur expérimental (figure III.2)

Il peut être décomposé en trois parties :

- le prémélangeur
- le réacteur à garnissage
- l'ensemble "cellules de mesure, conversion totale des réactifs".

III.221 - Le prémélangeur (figure III.3)

La séparation du prémélangeur avec le réacteur à garnissage est réalisée par une grille en chlorure de polyvinyle, à double rôle :

- elle supporte le garnissage
- elle améliore l'efficacité du brassage dans le prémélangeur. La géométrie de l'hélice d'agitation est telle que, d'après PARKER [3], nous favorisons un écoulement radial plutôt que longitudinal du fluide dans le prémélangeur, ce qui permet un temps de rétention supérieur et par suite un meilleur brassage.

L'entraînement de l'hélice d'agitation est obtenu à l'aide d'un moteur universel RAGONOT permettant d'atteindre des vitesses d'agitation de l'ordre de 2500 à 3000 T/mm.

Le volume géométrique du prémélangeur limité à la grille support peut être évalué à 25 cm³.

Dans le prémélangeur débouchent trois arrivées de fluide. Les arrivées 1 et 2 servent à alimenter le réacteur :

- en eau permutée et dégazée pour les expériences de DTS.
- en mélange eau-éthanol (à 13 % en poids en alcool) pour les expériences de conversion chimique d'ordre 1.
- respectivement en solution d'hydroxyde de sodium et d'acétate d'éthyle pour les expériences de conversion chimique d'ordre 2.

L'arrivée 3 permet d'alimenter le réacteur :

- en traceur (solution de NaCl dans l'eau sensiblement M/10)
- en mélange chlorure de butyle tertiaire-éthanol absolu pour les expériences de conversion chimique d'ordre 1.

III.222 - Le réacteur à garnissage

Il est constitué de deux tubes cylindriques

SCHEMA GENERAL du MONTAGE EXPERIMENTAL.

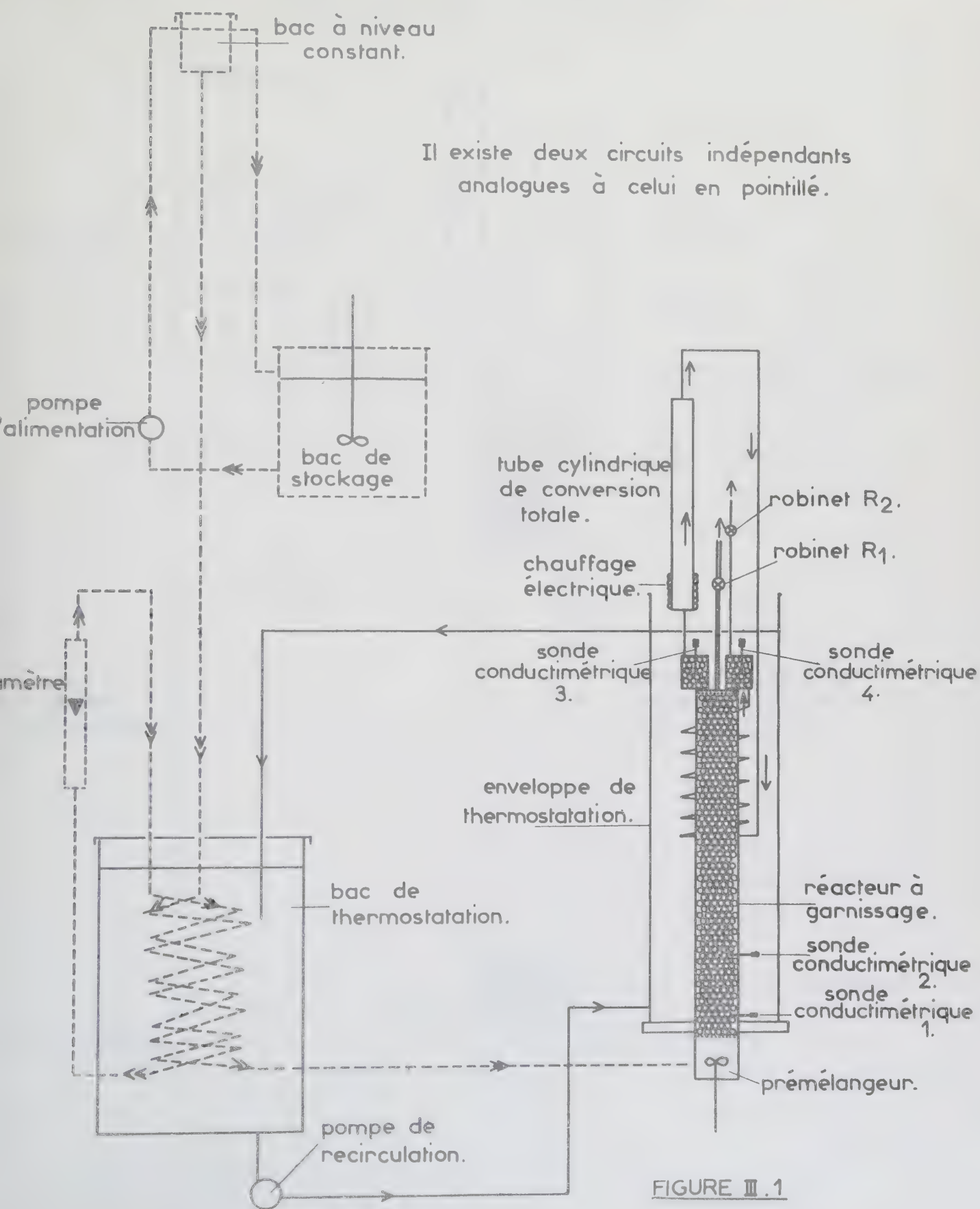


FIGURE III.1

LE REACTEUR EXPERIMENTAL

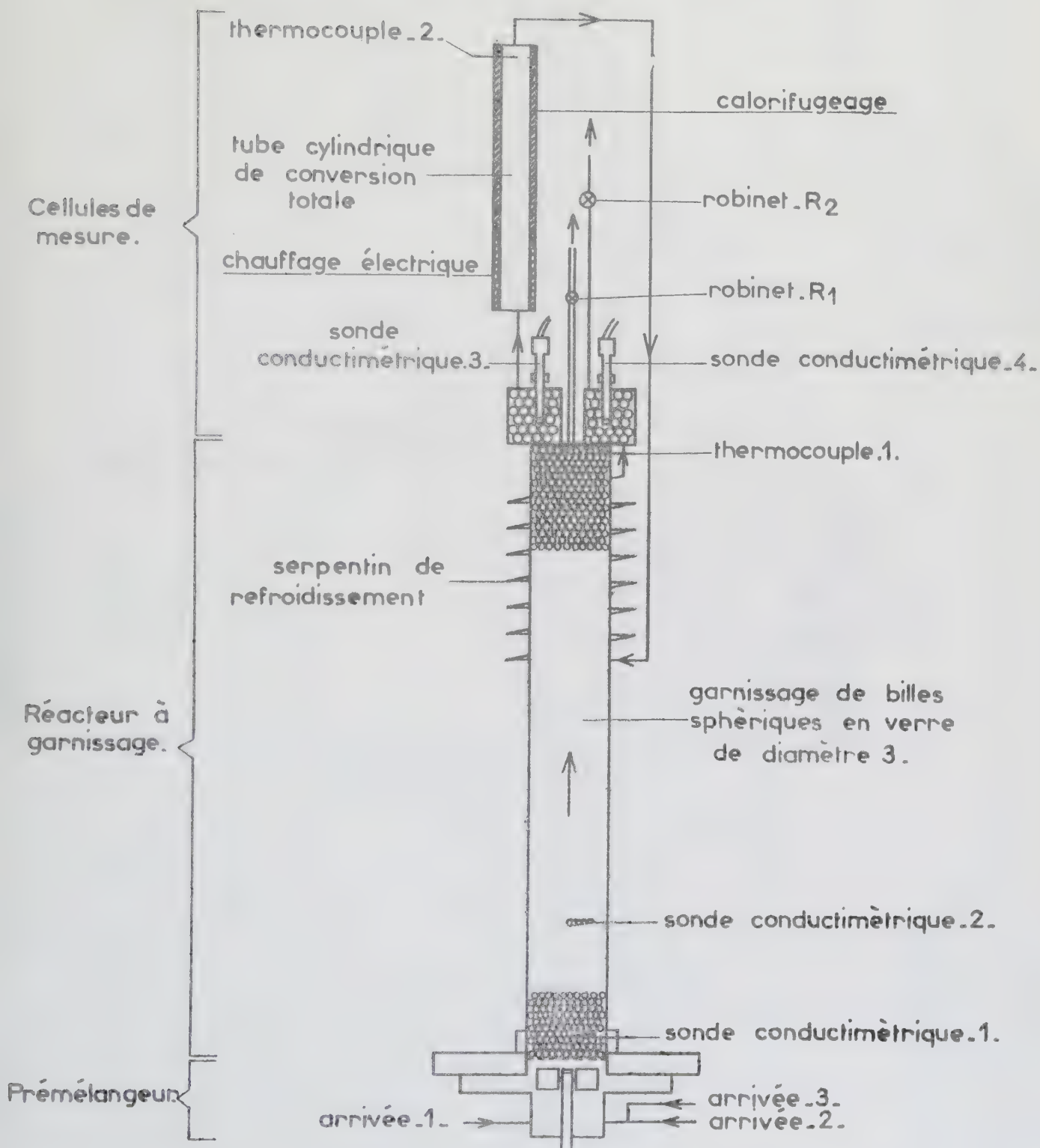


FIGURE III.2

[illegible]

joint torique

Echelle.1.

- ① lit de billes en verre de $\varnothing$ moyen 3,05 mm -
- ② grille support du garnissage -
- ③ hélice d'agitation -
- ④ joint paulstra -
- ⑤ roulement à billes S.K.V.
- ⑥ sonde conductimétrique-1 -
- FIGURE III.3

FIGURE III.3

en acier inoxydable dont le diamètre intérieur est compris entre 49,5 et 50 mm. La jonction des deux tubes est réalisée à l'aide d'un raccord en chlorure de polyvinyle permettant le passage de la sonde conductimétrique 2 située à 21,8 cm de la sonde conductimétrique 1.

Le garnissage du réacteur est composé par un lot de billes de verre tamisées au laboratoire. La courbe de distribution de leurs diamètres a été établie à l'aide d'un palmer (figure III.4). Cette distribution est sensiblement gaussienne (figure III.5) et le diamètre moyen est de 3,05 mm avec un écart-type σ égal à 0,13 mm.

La hauteur du lit de billes dans le réacteur est de $85,2 \pm 0,2$ cm. Nous avons en moyenne 17 billes dans un diamètre de la colonne et d'après [4], [5], les effets de paroi sur la dispersion apparente sont négligeables. Cependant, la porosité du lit est légèrement modifiée (annexe IV.5).

III.223 - L'ensemble "cellules de mesure, conversion totale des réactifs".

L'ensemble représenté sur la figure III.6 comprend :

- 2 cellules de mesure
- un tube cylindrique de conversion totale susceptible d'être chauffé à la base par un cordon électrique chauffant. L'ensemble est calorifugé avec du cordon d'amiante.
- un serpentin de 5 m de long, de diamètre intérieur 4 mm ; il permet de ramener le fluide provenant du tube cylindrique de conversion totale, à la température du bain de thermostatisation. Tout cet ensemble est réalisé en acier inoxydable.

Les cellules de mesure sont remplies de billes de verre de diamètre moyen 5 mm. Nous avons pris des billes différentes de celles du réacteur à garnissage afin d'éviter leur pénétration entre les armatures (distantes de 4 mm) des sondes conductimétriques.

Les sondes conductimétriques 3 et 4 sont deux sondes TACUSSEL du type CM/01. Les sondes 1 et 2 ont été réalisées au laboratoire. Elles sont faites (figure a) d'une spirale assez lâche entourant une électrode

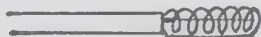


Figure a

centrale, le tout en fil de platine rhodié de 0,3 mm de diamètre. La spirale portée à la masse permet d'éliminer les interactions électriques entre deux sondes du même type, et rend possible la détermination simultanée des

CDTSE du fluide en deux points de la colonne. Ces électrodes sont cependant assez fragiles et la constante de cellule peut évoluer au cours des manipulations. Les expériences de conversion nécessitant des étalonnages de telles sondes ne peuvent donc convenir.

Nombre de billes
de l'échantillon

150

100

50

0

(Courbe cumulative)

DISTRIBUTION des DIAMETRES des
BILLES en VERRE du GARNISSAGE.

2,75

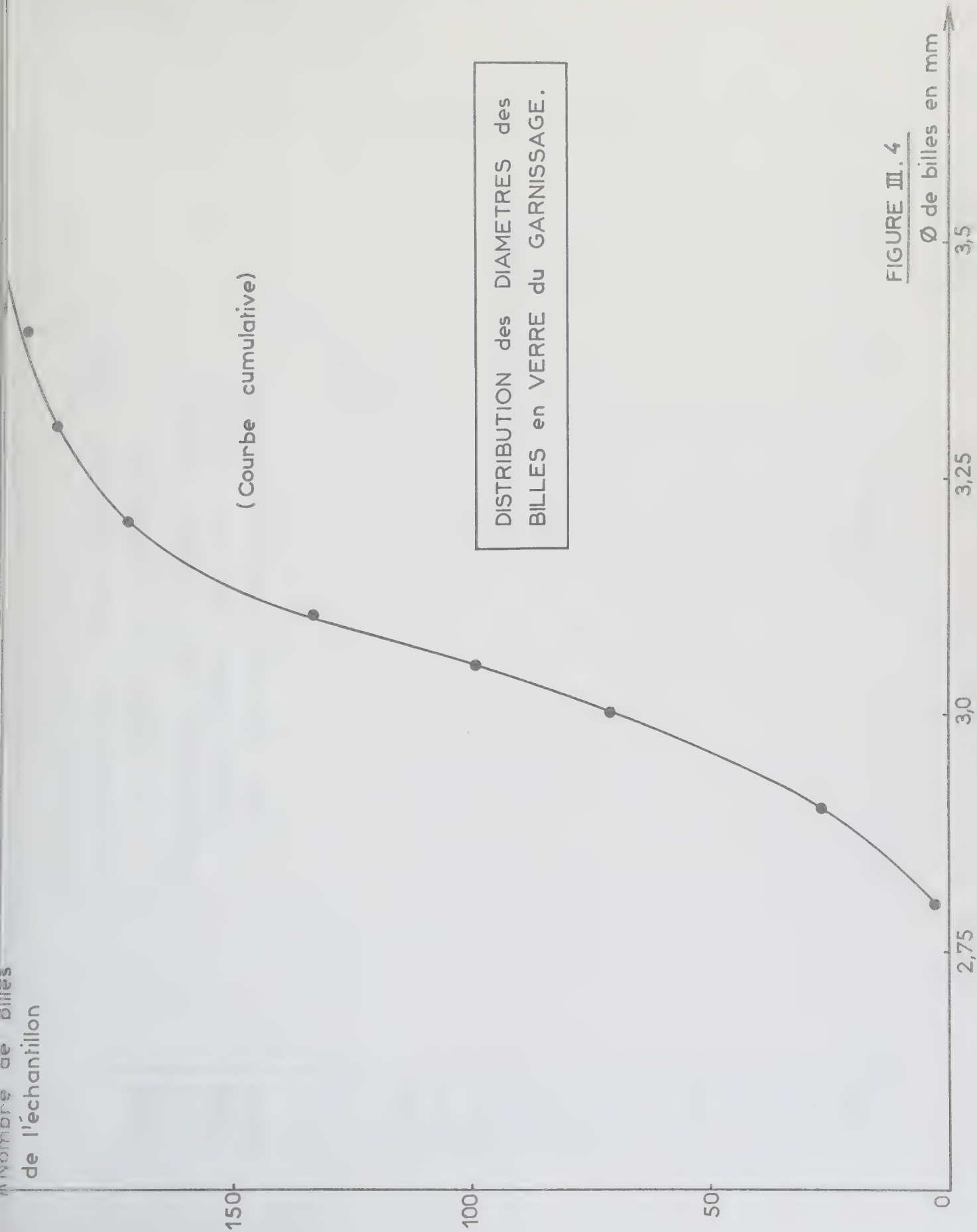
3,0

3,25

3,5

FIGURE III. 4

Ø de billes en mm



DISTRIBUTION des DIAMETRES des BILLES en VERRE du GARNISSAGES.

- Représentation sur du papier galtonien -
diamètre moyen des billes = 3,05 mm
écart type de la distribution = 0,12 mm

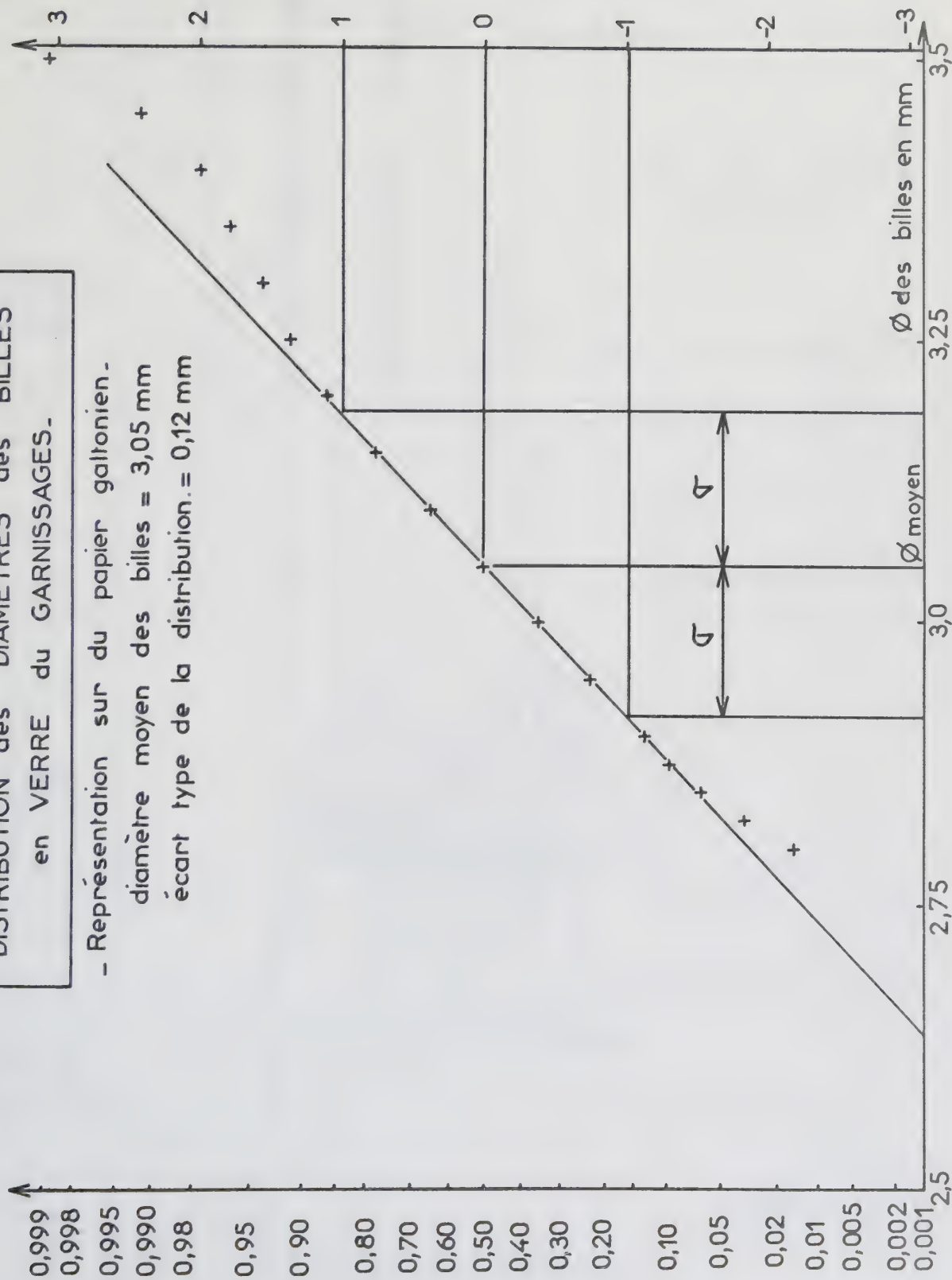
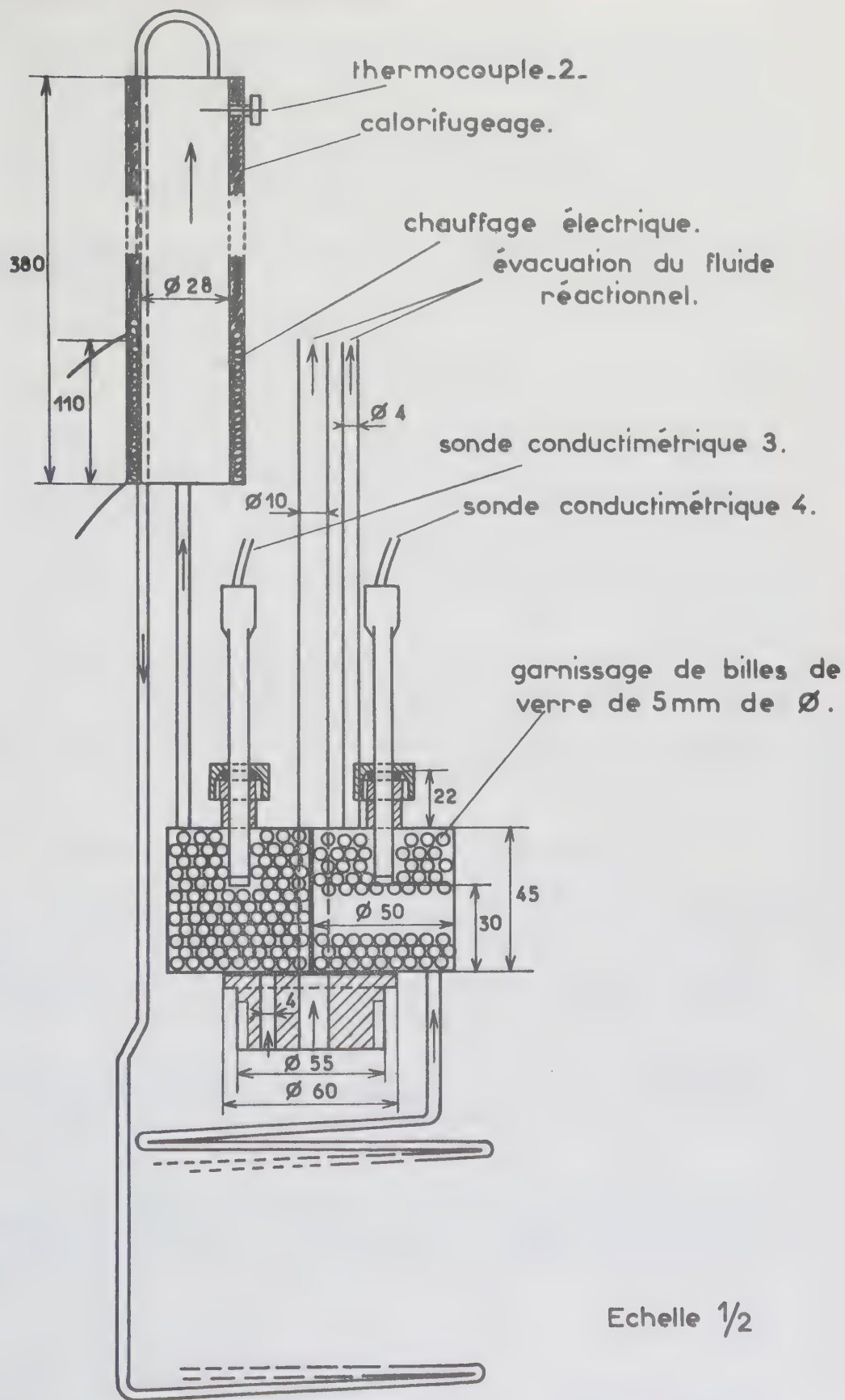


FIGURE III. 5

CELLULES de MESURE.

Tube cylindrique
de conversion
totale.



Cellules de
mesure.

Serpentin de
refroidissement.

Echelle $\frac{1}{2}$

FIGURE III.6

Le volume du réacteur expérimental étudié dans toute la suite de notre travail est défini par l'entrée du prémélangeur et la cellule de mesure au niveau de la sonde conductimétrique 3. La concentration du traceur dans les expériences de DTS et celle des réactifs dans les expériences de conversion chimique sont atteintes par conductimétrie à l'aide de la même sonde conductimétrique 3. Les différentes mesures sont réalisées sur le même montage expérimental.

III.3 - ALIMENTATION DU REACTEUR EN REACTIFS - REGLAGE ET MESURE DES DEBITS D'ALIMENTATION

III.31 - Les bacs de stockage

Ce sont deux bacs en chlorure de polyvinyle d'une capacité voisine de 40 l. Ils sont remplis :

- d'eau permutée et dégazée pour les expériences de DTS.
- du mélange eau-éthanol (à 13 % en poids en alcool) pour les expériences de conversion chimique d'ordre 1.
- respectivement de solution d'hydroxyde de sodium et d'acétate d'éthyle pour les expériences de conversion chimique d'ordre 2.

Les réactifs dans les deux bacs de stockage peuvent être agités et thermostatés.

III.32 - Les bacs à niveau constant

A chacun des bacs de stockage correspond un bac à niveau constant alimenté par une pompe WAB. Ces bacs à niveau constant en chlorure de polyvinyle sont situés à 6 m au dessus de l'entrée du prémélangeur ce qui permet des débits de fluide bien supérieurs à ceux de nos expériences.

III.33 - Réglage et mesure des débits d'alimentation

Le bac à niveau constant permet un débit du fluide constant mais de valeur bien déterminée. Pour régler et diminuer le débit sur chacun des deux circuits, nous avons placé deux robinets à pointeau. Le débit du fluide est lu sur des rotamètres ROTA L 16. La température extérieure pouvant varier au cours des expériences, les fluides traversent le bac de thermostatisation avant de passer dans les rotamètres.

Nous n'avons pas étalonné les rotamètres car non seulement les fluides qui les traversent sont différents, mais leurs compositions varient d'une expérience à l'autre (essentiellement dans le cas des expériences de conversion chimique d'ordre 2).

Pour connaître les débits des fluides avec précision, nous les déterminons dans chacune des expériences. La méthode utilisée est celle de la pesée avec la correction de densité lorsque le fluide est différent de l'eau.

III.4 - THERMOSTATATION DES FLUIDES D'ALIMENTATION ET DU REACTEUR EXPERIMENTAL

Le réacteur expérimental est entouré d'une enveloppe en chlorure de polyvinyle où circule l'eau provenant du bac de thermostatisation par l'intermédiaire d'une pompe du type "machine à laver". Les fluides traversent deux fois le bac avant de passer dans les rotamètres et dans le réacteur.

La température du bain de thermostatisation est réglée à l'aide d'un thermomètre à contacts du type JUMO relié à un relais électronique PROLABO qui commande un chauffeur électrique de 1000 Watts.

III.5 - MESURE DE LA TEMPERATURE DU FLUIDE REACTIONNEL

La température du fluide réactionnel est mesurée en deux points :

III.51 - A la séparation réacteur à garnissage-cellule de mesure

Elle est déterminée par un thermocouple Chromel-Alumel Thermocoax de 0,5 mm de diamètre. Les deux extrémités libres du thermocouple sont reliées à des fils de cuivre, les points de jonction (soudures froides) étant plongés dans de la glace fondante selon le montage préconisé par SURUGUE [6].

Durant les expériences, la température de la glace fondante mesurée avec un thermomètre à mercure au $1/10^{\circ}\text{C}$ est restée constante et égale à $0,2^{\circ}\text{C}$. Il faudra par conséquent ajouter $8\mu\text{V}$ à la force électromotrice mesurée entre les fils de cuivre.

Cette température que nous pouvons considérer comme celle du fluide à la sortie du réacteur, est mesurée avec une précision supérieure au $1/10^{\circ}\text{C}$.

III.52 - A la partie supérieure du tube cylindrique de conversion totale

Elle est déterminée à l'aide d'un thermocouple Cuivre-Constantan de 1 mm de diamètre. Il permet le réglage de la tension d'alimentation du cordon électrique chauffant du tube cylindrique de conversion totale.

III-6 - LES CIRCUITS ANNEXES UTILISES AU COURS DES MANIPULATIONS

Ils sont au nombre de deux et correspondent à :

III.61 - L'alimentation en traceur pour les expériences de DTS

Elle se compose d'un réservoir en chlorure de polyvinyle d'une capacité voisine de 3 l, contenant la solution de chlorure de sodium M/10. Celle-ci est maintenue sous une légère surpression avec de l'air comprimé réglé par un mano détenteur.

L'admission du traceur dans l'arrivée 3 du prémélangeur se fait à l'aide d'une électrovanne, à fermeture sous tension du type JOUVENEL et CORDIER MB 201/F/4, située le plus près possible de l'arrivée 3, afin de réduire au maximum le volume mort existant entre l'électrovanne et le prémélangeur. La mise hors tension de l'électrovanne par l'intermédiaire d'un interrupteur manuel, permet de réaliser à l'entrée du prémélangeur, des impulsions de traceur d'une durée voisine de 0,5 s.

III.62 - L'alimentation en mélange chlorure de butyle tertiaire-éthanol absolu pour les expériences de conversion chimique d'ordre 1.

Une burette à piston PROLABO actionnée par un moteur synchrone SAPMI, introduit le mélange réactionnel dans l'arrivée 3 du prémélangeur. Le montage permet un débit constant et faible (0,25 ml/min) du mélange dans le réacteur expérimental).

III.7 - LES APPAREILS ELECTRONIQUES

Les conductances des sondes conductimétriques 1, 2, 3, 4 dans toutes les expériences réalisées, sont mesurées avec un conductimètre TACUSSEL CD7A dont la linéarité tension-conductance a été vérifiée avec des boîtes de résistances étalons A.O.I.P. (figure III.7 et III.8).

Les CDTSE du fluide, les mises en régime permanent des expériences de conversion chimique, les températures indiquées par les thermocouples sont transcrites sur un enregistreur asservi SEFRAM à deux voies, du type GRDVARC.

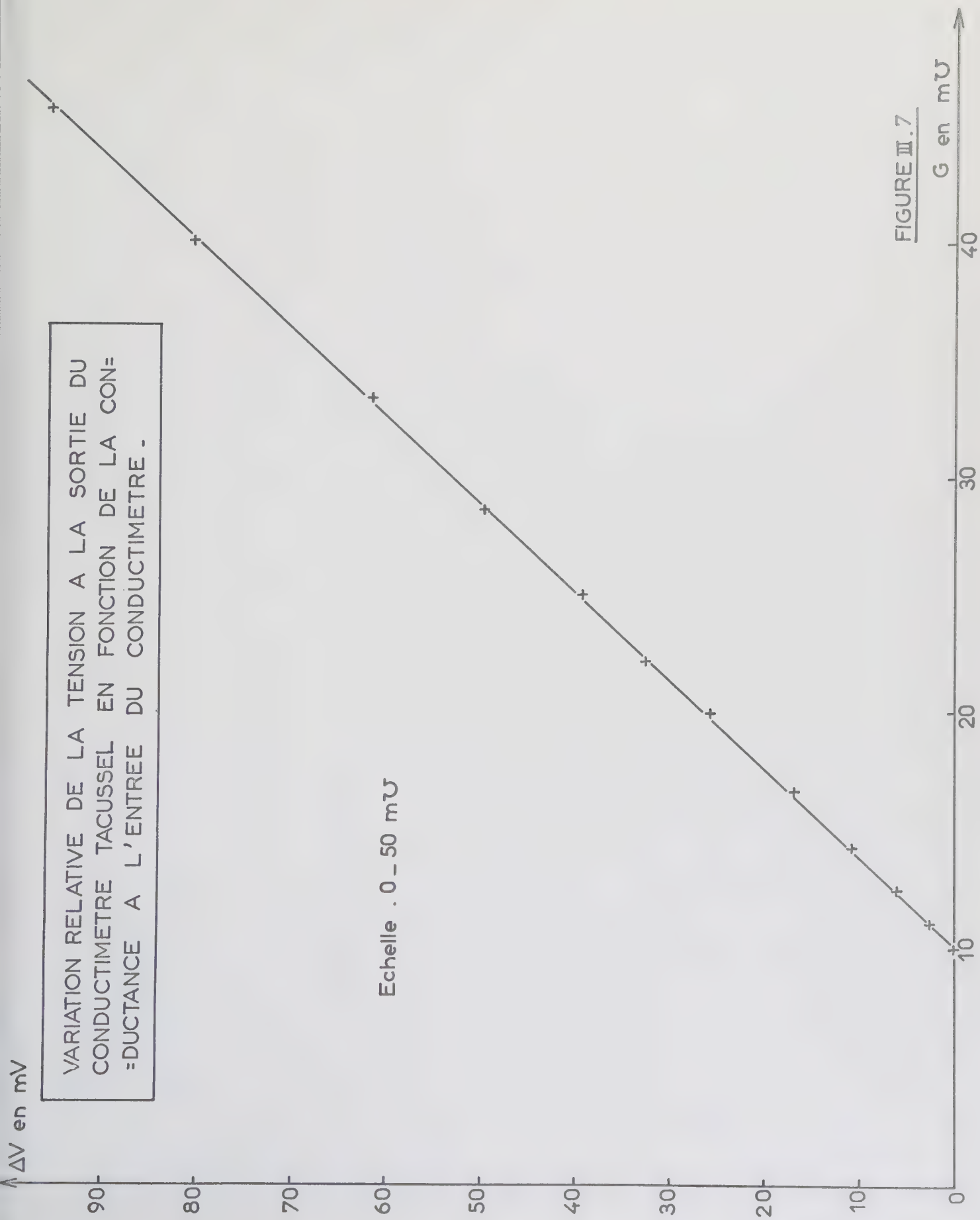


FIGURE III.7

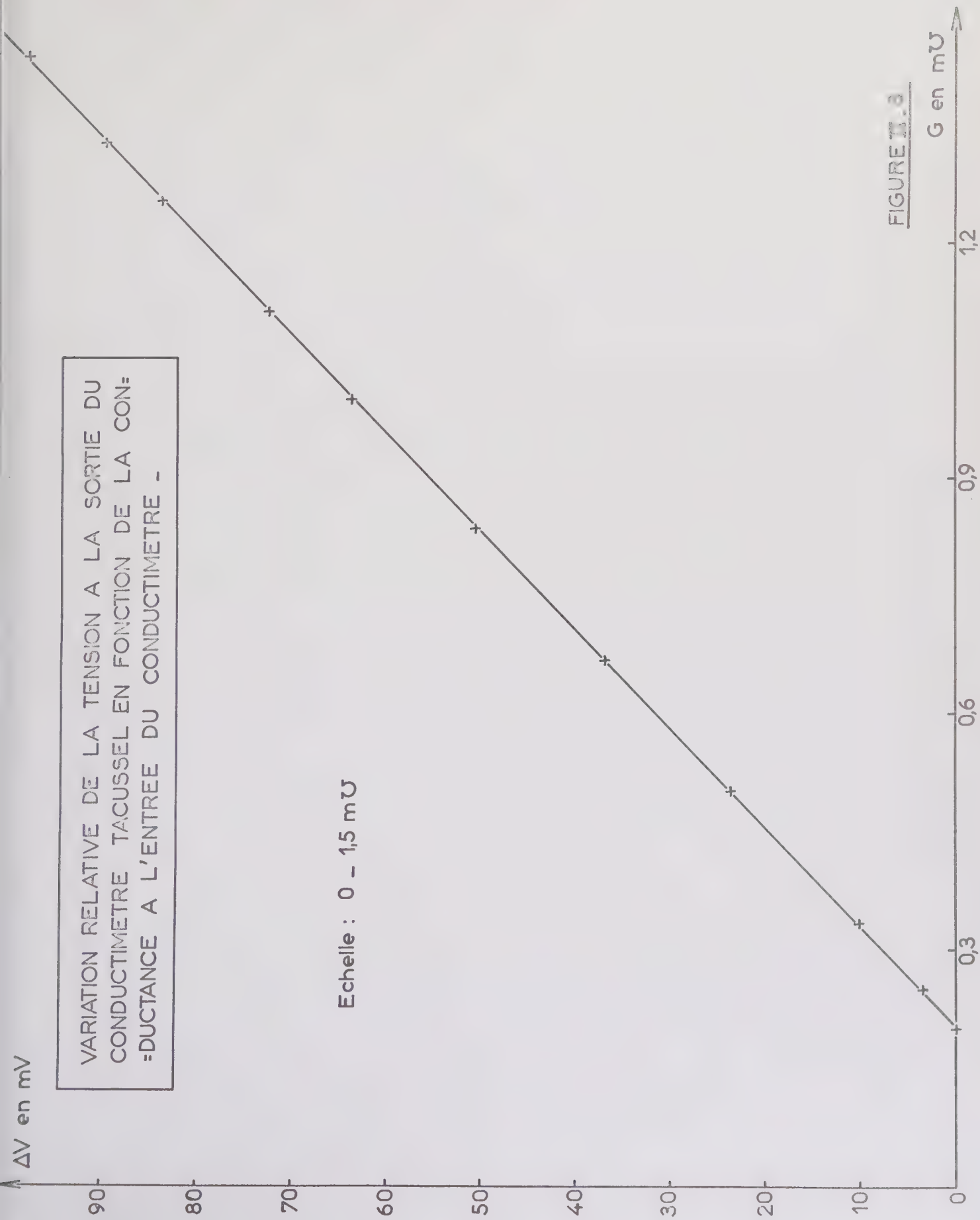


FIGURE II.3

REFERENCES DU CHAPITRE III

- [1] LEVENSPIEL O., BISCHOFF K.B., Advances in Chemical Engineering,
1963, 4, 95
- [2] HOVORKA R.B., Ph. D. Thesis, Case Institute of Technology,
Cleveland, Ohio, 1961
- [3] PARKER N.H., Chem. Eng., 1964, 8, 165
- [4] BISCHOFF K.B., LEVENSPIEL O., Chem. Eng. Sci., 1962, 17, 245-257
- [5] EDWARDS M.F., RICHARDSON J.F., Chem. Eng. Sci., 1968, 23, 109
- [6] SURUGUE J., Techniques Générales du Laboratoire de Physique,
1955, 1, 188

IV

DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR DU FLUIDE DANS LE REACTEUR EXPERIMENTAL .

Plan

IV.1 - INTRODUCTION .	p. IV.1
IV.11 - Détermination et définition des fonctions de distribution de temps de séjour du fluide dans un réacteur.	p. IV.1
IV.12 - Détermination des DTSE du fluide dans les réacteurs à garnissage parcourus par un liquide homogène.	p. IV.3
IV.2 - DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR DU FLUIDE DANS LE REACTEUR EXPERIMENTAL .	p. IV.5
IV.21 - Mode opératoire.	p. IV.5
IV.22 - Modèles théoriques d'écoulement rendant compte des DTSE du fluide.	p. IV.5
IV.23 - Détermination des paramètres du modèle d'écoulement à partir des CDTSE.	p. IV.8
IV.24 - Résultats expérimentaux. Discussion. Conclusion.	p. IV.11

Annexe IV.1 : DTS du fluide relative au 1er modèle d'écoulement.

Annexe IV.2 : Etude de la fin des CDTSE relatives au 1er modèle d'écoulement.

Annexe IV.3 : DTS du fluide relative au 2e modèle d'écoulement .

Annexe IV.4 : Courbe de distribution $\Lambda(\theta)$ du fluide pour le 1er modèle d'écoulement .

Annexe IV.5 : DTSE du fluide dans un réacteur à garnissage illimité .

Organigramme IV.1 .

Organigramme IV.2 .

Programme de calcul IV.1 .

Références du Chapitre IV et de ses annexes .

Abréviations et notations du Chapitre IV et de ses annexes .

IV.1 - INTRODUCTION

IV.11 - Détermination et définition des fonctions de distribution de temps de séjour du fluide dans un réacteur.

La CDTSE du fluide dans un réacteur est la "courbe réponse", à sa sortie, d'une injection impulsion de traceur appliquée à son entrée et ne perturbant pas le régime d'écoulement.

DANCKWERTS [1], [2], LEVENSPIEL [3], ont défini les principales fonctions de distribution et précisé leurs relations.

IV.111 - Les courbes de distribution $C(t)$, $E(t)$, E .

Dans toute la suite de notre travail, nous appelons $C(t)$ la courbe réponse, à la sortie du réacteur, d'une stimulation de traceur du type impulsion de DIRAC appliquée à l'entrée (Figure a).

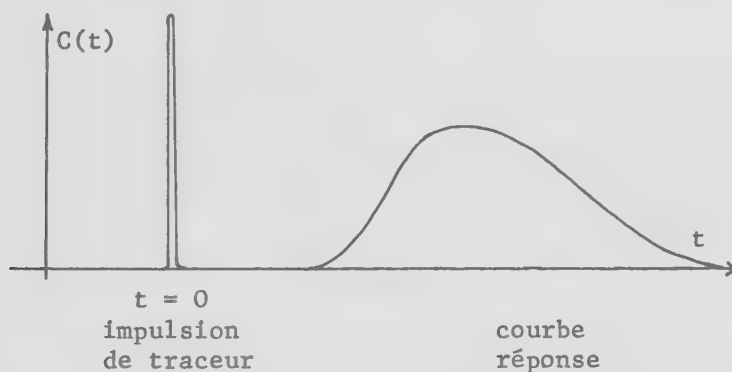


Figure a

$C(t)$ est une courbe expérimentale et n'est pas, en général, normée (sa surface n'est pas égale à 1).

$E(t)$ désigne la courbe de distribution $C(t)$ normée :

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{+\infty} C(t) dt}$$

E représente la courbe de distribution normée $E(t)$ en coordonnées réduites, le temps étant réduit par le temps de passage τ du fluide dans le réacteur.

Ainsi :

$$\theta = \frac{t}{\tau}$$

$$E = \tau E(t)$$

La courbe E ainsi définie n'est rien d'autre que la courbe C ou E introduite par DANCKWERTS [1].

IV.112 - Les courbes de distribution F, I, I(t), $\Lambda(t)$.

Les courbes de distribution F et I sont les courbes réponses, en coordonnées réduites, aux deux stimulations théoriques transitoires :

- échelon unité (Figure b)
- purge-échelon (Figure c)

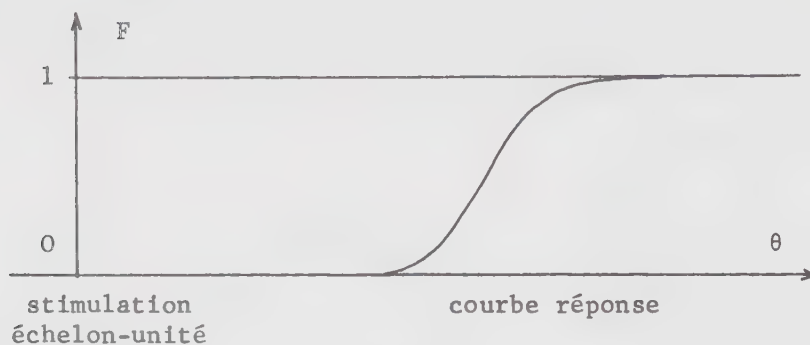


Figure b

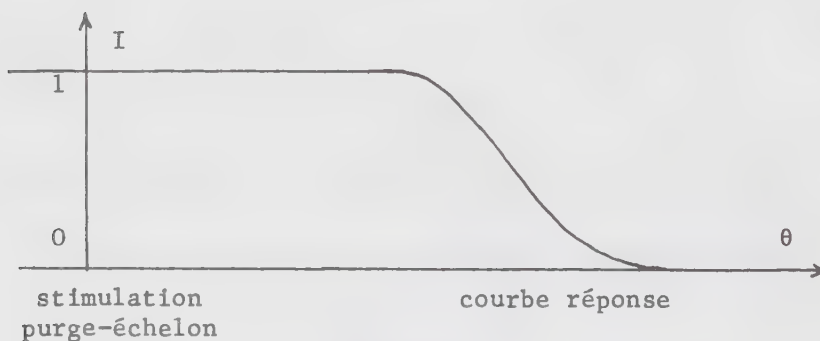


Figure c

Nous avons : $F + I = 1$

avec :

$$F = \int_0^{\theta} E d\theta = \int_0^t E(t') dt'$$

La courbe de distribution $I(t) = I/\tau$ représente la courbe de distribution des âges internes des molécules dans le réacteur.

La fonction de distribution intensité $\Lambda(t)$, introduite par NAOR et SHINNAR [4], caractérise la fraction des molécules d'âge interne α , ayant un temps de séjour t , dans le réacteur, égal à α .

Nous avons :

$$\Lambda(t) = \frac{E(t)}{\tau I(t)} = \frac{E(t)}{1 - F}$$

IV.12 - Détermination des DTSE du fluide dans les réacteurs à garnissage parcourus par un liquide homogène.

Les DTSE des liquides homogènes dans les réacteurs à garnissage ont été étudiées par un très grand nombre d'auteurs [5].

IV.121 - Les traceurs utilisés.

Les plus fréquents sont :

- les traceurs ioniques avec une détection à la sortie du réacteur par conductimétrie.
- les traceurs colorés avec une détection par photocolorimétrie.
- les traceurs radioactifs avec une détection à l'aide de compteurs à rayonnements.

IV.122 - Les stimulations expérimentales.

CARBERRY et BRETON [6], EBACH et WHITE [7] emploient une injection de traceur du type impulsion à l'entrée du réacteur.

La stimulation transitoire du type échelon-unité est souvent utilisée car sa conception paraît, de prime abord, plus facile. DANCKWERTS [1], CAIRNS et PRAUSNITZ [8], JACQUES et VERMEULEN [9], HARSHBARGER [10], CONSTANTINIDES [11] et bien d'autres auteurs [5] optent pour ce type de stimulation.

Signalons qu'il est également possible d'introduire, à l'entrée du réacteur, une stimulation permanente périodique. Le déphasage et le gain du signal périodique à la sortie du réacteur permettent d'atteindre la fonction de transfert et, par suite, la DTSE du fluide dans le réacteur. EBACH et WHITE [7], KRAMERS et ALBERDA [12], LILES et GEANKOPLIS [13] et d'autres auteurs [5] utilisent des stimulations permanentes périodiques.

Lorsque la stimulation du traceur peut être introduite en amont du réacteur, ARIS [14], BISCHOFF [15], BISCHOFF et LEVENSPIEL [16], montrent théoriquement qu'il est suffisant de connaître la courbe réponse à l'entrée et à la sortie du réacteur pour déterminer la DTSE du fluide, la stimulation pouvant être quelconque. MILLER et KING [17] utilisent cette technique.

IV.123 - Modèles théoriques d'écoulement rendant compte des DTSE du fluide dans les réacteurs à garnissage.

De tous les modèles théoriques, particulièrement bien détaillés et synthétisés par LEVENSPIEL et BISCHOFF [5], nous ne rappelons ici que les deux principaux, envisagés d'ailleurs dans la suite de notre travail.

IV.1231 - L'écoulement diffusionnel à dispersion axiale.

Il s'agit de la superposition d'un écoulement idéal du type piston et d'une dispersion aléatoire analogue à la diffusion moléculaire ou turbulente de la matière, caractérisée par un critère de PÉCLET axial. Les DTSE du fluide relatives à cet écoulement théorique, ne dépendent que du critère de PÉCLET axial du réacteur, soit :

$$P = \frac{uL}{D}.$$

VAN DER LAAN [18], LEVENSPIEL et SMITH [19], ARIS [14], BISCHOFF [15], BISCHOFF et LEVENSPIEL [16] ont établi les expressions analytiques des DTS relatives au modèle théorique, pour différentes conditions aux limites à l'entrée et à la sortie du réacteur.

IV.1232 - L'écoulement dans une cascade de réacteurs parfaitement agités.

HAM et COE [20], MAC MULLIN et WEBER [21], [22], puis MASON et PIRET [23], ont étudié, depuis très longtemps, cet écoulement.

Les DTSE du fluide dans une cascade de J réacteurs parfaitement agités ne dépendent que du nombre J de réacteurs. Les expressions analytiques sont en général plus simples que celles relatives au modèle diffusionnel à dispersion axiale.

IV.1233 - Equivalence des deux modèles théoriques d'écoulement au point de vue DTS.

La comparaison des écart-types, des coordonnées du sommet,

de l'ordonnée d'un point d'abscisse déterminé, des CDTs relatives aux deux modèles d'écoulement, conduisent KRAMERS et ALBERDA [12], TRAMBOUZF [24], à définir différentes relations entre J et P. Lorsque le nombre de réacteurs est suffisamment grand ($J > 20$), nous pouvons prendre la relation $P = 2 J$; les CDTs relatives aux deux modèles sont pratiquement identiques (Annexe IV.5 et Chapitre V).

IV.2 - DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR DU FLUIDE DANS LE REACTEUR

EXPERIMENTAL .

IV.21 - Mode opératoire .

La stimulation de traceur, appliquée à l'entrée du prémélangeur, est une impulsion obtenue par l'intermédiaire d'une électrovanne (Chapitre III.61).

Le traceur est une solution, sensiblement $\frac{M}{10}$, de chlorure de sodium.

La concentration du traceur, atteinte par conductimétrie au moyen des sondes conductimétriques 1 et 3 est, pour les débits étudiés, inférieure à $\frac{M}{80}$. Dans ces conditions, nous avons vérifié la linéarité entre la concentration de la solution et sa conductance.

IV.22 - Modèles théoriques d'écoulement rendant compte des DTSE du fluide .

Nous interprétons les DTSE comme celles du fluide dans un réacteur où l'écoulement peut être représenté par les deux modèles suivants :

IV.221 - 1er modèle d'écoulement .

Il se compose d'un prémélangeur de volume V_P suivi d'une cascade de J réacteurs parfaitement agités de volume V_R (Figure a).

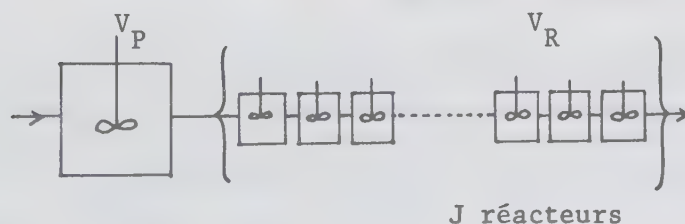


Figure a

Pour ce modèle d'écoulement, les conditions aux limites à l'entrée et à la sortie du réacteur sont parfaitement définies et les DTS relatives au modèle dépendent de deux paramètres :

- le rapport des volumes respectifs du prémélangeur et du réacteur global, soit :

$$\alpha = \frac{V_P}{V_P + V_R} = \frac{\tau_P}{\tau}$$

- le nombre J de réacteurs parfaitement agités de la cascade.

L'expression analytique des DTS en coordonnées réduites est établie en fonction des deux paramètres α et J en annexe IV.1 :

$$E_1(\theta) = \frac{J^J}{\alpha \left(J - \frac{1-\alpha}{\alpha} \right)^J} \sum_{q=0}^{+\infty} \frac{\exp \left[-\frac{J\theta}{1-\alpha} \right] \left[\left(\frac{J}{1-\alpha} - \frac{1}{\alpha} \right) \theta \right]^{J+q}}{(J+q)!} \quad (1)$$

E_1 se présente sous la forme d'une série entière qui, pour les valeurs de α et J propres au réacteur expérimental, est très rapidement convergente.

Nous déterminons E_1 numériquement en fonction de θ , en programmant sur l'ordinateur IBM 1130, la relation (1) (Organigramme IV.1).

Nous montrons en annexe IV.2 qu'il existe, lorsque $\frac{1}{\alpha} < \frac{J}{1-\alpha}$, une valeur $\theta_0 > \theta_S$ telle qu'au delà, $E_1(\theta)$ est équivalent à :

$$E_1(\theta_0) \exp \left[-\frac{(\theta - \theta_0)}{\alpha} \right].$$

La valeur de θ_0 , pour des valeurs de α et J du même ordre de grandeur que celles du réacteur étudié, est telle que $E_1(\theta_0)$ est supérieur à $0,5 E_1(\theta_S)$. Il en résulte que la fin des CDTS¹ du fluide pour le modèle d'écoulement se présente sous la forme d'une exponentielle décroissante sur un intervalle de temps important.

IV.222 - 2e modèle d'écoulement .

Il se compose d'un prémélangeur de volume V_P , suivi d'un réacteur où l'écoulement est diffusionnel à dispersion axiale, de volume V_R , avec un critère de PÉCLET égal à 2 J (Figure b).

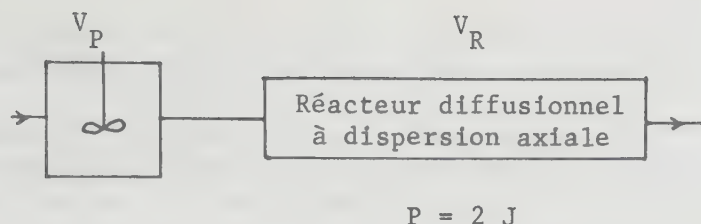


Figure b

Pour ce modèle d'écoulement, il est nécessaire de préciser les conditions aux limites à l'entrée et à la sortie du réacteur diffusionnel.

Le volume du prémélangeur évalué à partir des DTSE est supérieur au volume géométrique du prémélangeur. Une fraction du fluide à l'intérieur du garnissage se trouve agitée et par suite, il n'existe pas de séparation entre le prémélangeur apparent et le réacteur à garnissage.

Nous poserons égales les concentrations du traceur à l'entrée du réacteur diffusionnel et à la sortie du prémélangeur.

La sonde conductimétrique 3 plongée dans du garnissage est surmontée de cinq à six billes, et le critère de PECLET du réacteur, voisin de 100, est élevé. Dans ces conditions, BISCHOFF et LEVENSPIEL [16], RAINES et CORRIGAN [25], montrent que les effets de bouts sont peu importants sur les DTS du fluide dans le réacteur.

Nous prenons donc comme condition limite à la sortie du réacteur diffusionnel celle du réacteur illimité.

Les DTS relatives au modèle dépendent de deux paramètres :

- le rapport $\alpha = \frac{V_P}{V_P + V_R} = \frac{\tau_P}{\tau}$,

- le critère de PECLET axial du réacteur diffusionnel à dispersion axiale, sensiblement égal à 2 J.

L'expression analytique des DTS en coordonnées réduites est établie en fonction de deux paramètres α et P en annexe IV.3 :

$$E_2(\theta) = \frac{\sqrt{P}\sqrt{1-\alpha}}{2\alpha\sqrt{\pi}} \int_0^\theta \exp\left[-\frac{P(1-\alpha)}{4\theta'} \left(\frac{\theta'}{1-\alpha} - 1\right)^2\right] \frac{\exp\left[\frac{\theta'-\theta}{\alpha}\right]}{\theta'^{3/2}} d\theta' \quad (2)$$

Nous déterminons E_2 numériquement en fonction de θ , en programmant sur l'ordinateur IBM 1130, la relation (2) (Programme IV.1).

L'équivalence entre les deux modèles d'écoulement au point de vue DTS (Annexe IV.5 et Chapitre V) permet d'atteindre les paramètres des CDTSE du fluide dans le réacteur à partir d'un des modèles.

Nous optons pour le premier, car pour une même valeur de θ , le calcul de E_1 sur l'ordinateur est beaucoup plus rapide que celui de E_2 .

IV.23 - Détermination des paramètres du modèle d'écoulement à partir des CDTSE .

Nous nous proposons d'atteindre, à partir des CDTSE, les paramètres α et J du modèle. α étant égal à

$$\frac{\tau_p}{\tau} ,$$

il s'agit donc de déterminer les trois grandeurs τ_p , τ , J .

Nous considérons, à partir des CDTSE, plusieurs déterminations possibles de chacune de ces trois grandeurs.

IV.231 - Les différentes déterminations du temps de passage τ_p du fluide dans le prémélangeur .

IV.2311 - Si le prémélangeur fonctionne en réacteur parfaitement agité, la CDTSE relative à la sonde 1 doit être une exponentielle décroissante en :

$$\exp \left[- \frac{t}{\tau_p} \right] .$$

Sur les Figures IV.1 et IV.2, nous portons $\log C$ en fonction du temps. Nous obtenons de très bonnes droites dont les pentes permettent le calcul de τ_p .

IV.2312 - L'annexe IV.2 nous permet de montrer que la fin des CDTS du modèle est exponentielle en :

$$\exp \left[- \frac{\theta}{\alpha} \right] .$$

Si le modèle est représentatif des DTSE du fluide dans le réacteur, les fins des CDTSE relatives à la sonde 3 doivent être exponentielles décroissantes en :

COURBE DE DISTRIBUTION RELATIVE A LA SONDE CONDUCTIMETRIQUE 1.

Etude de $\text{Log } C = f(t)$

$$\gamma_{P1} = 23,40 \text{ s}$$

$$Q = 2,593 \text{ cm}^3/\text{s}$$

Expérience 08.05

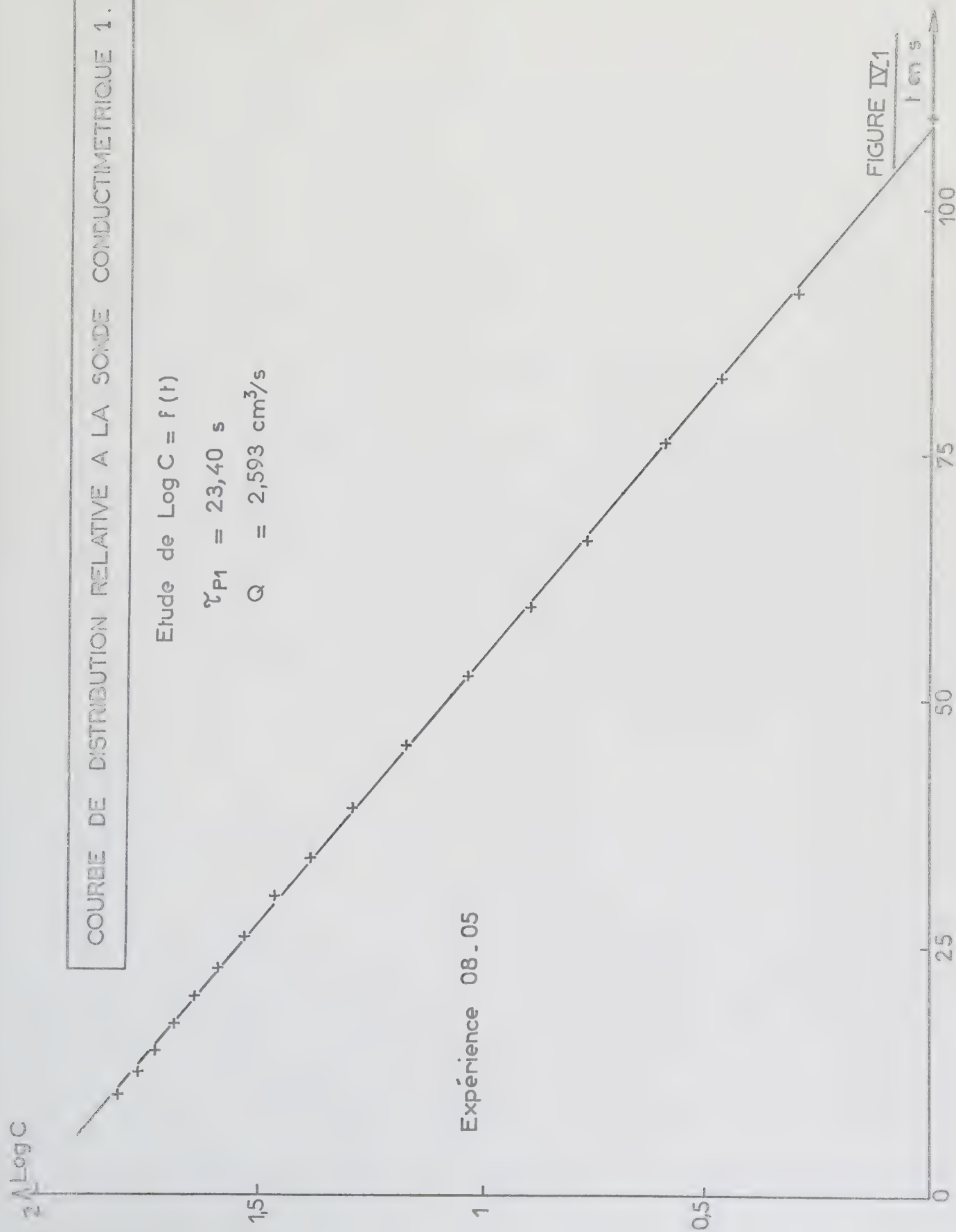


FIGURE IV.1

COURBE DE DISTRIBUTION RELATIVE A LA SONDE CONDUCTIMETRIQUE 1.

Etude de $\text{Log } C = f(t)$

$\tau_p = 11,50 \text{ s}$

$Q = 5,260 \text{ cm}^3/\text{s}$

Expérience 14 - 05.

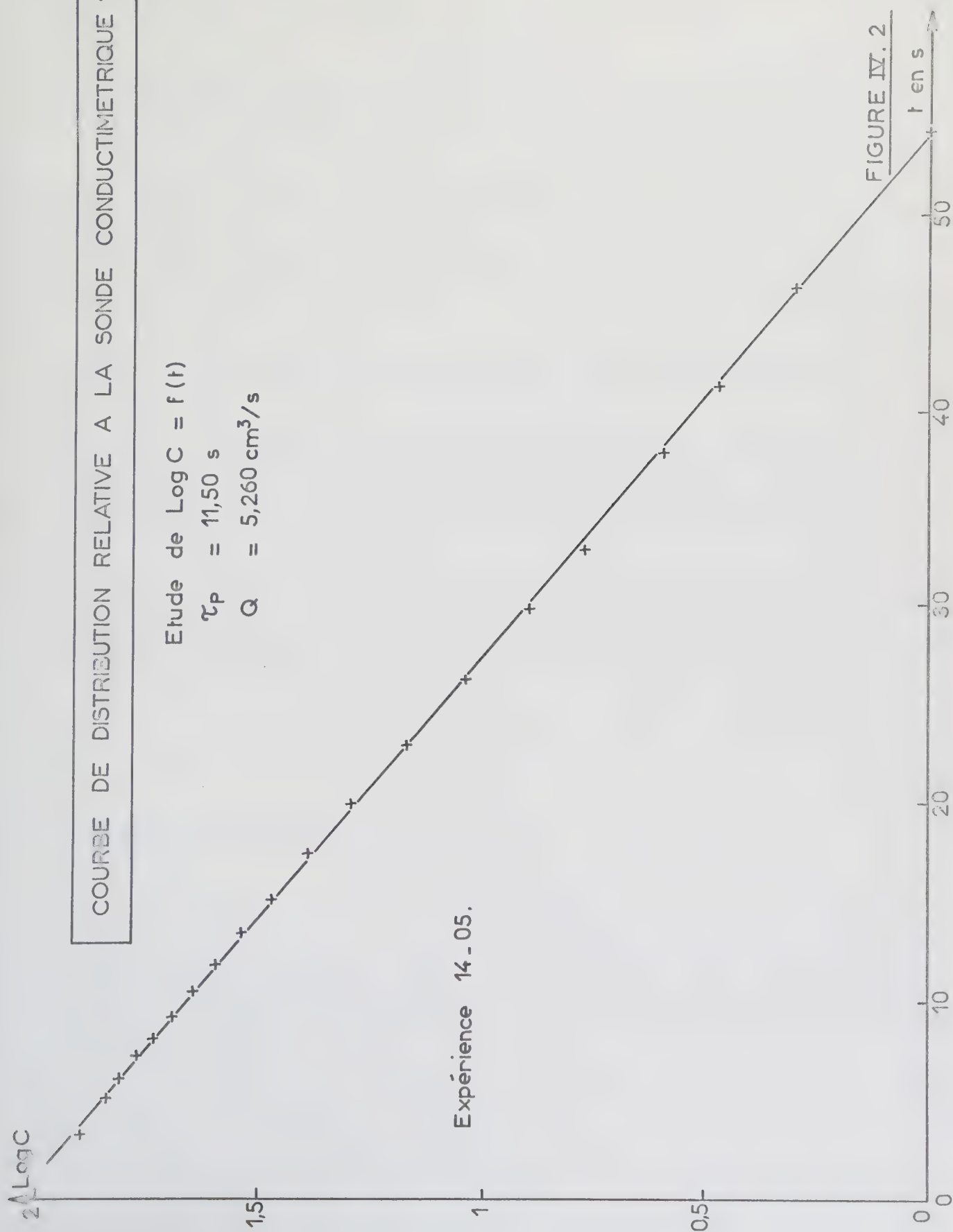


FIGURE IV. 2

$$\exp \left[- \frac{t}{\tau_p} \right] \text{ en temps réel.}$$

Sur les Figures IV.3 et IV.4, nous portons $\log C$ en fonction du temps pour la fin des CDTSE relatives à la sonde 3. Nous obtenons de bonnes droites dont les pentes permettent le calcul de τ_p .

IV.2313 - Remarque : Si nous comparons, pour un même débit du fluide principal, les temps de passage évalués par les deux méthodes, celui déterminé à partir de la CDTSE relative à la sonde 3 est supérieur à celui atteint à l'aide de la CDTSE relative à la sonde 1. Il en résulte que le volume du prémélangeur obtenu à partir de la 2e méthode ($V_p = 79,3 \text{ cm}^3$) est supérieur à celui estimé à partir de la 1ère ($V_p = 60,5 \text{ cm}^3$).

De toute manière, ces deux volumes sont nettement supérieurs au volume géométrique du prémélangeur dans le montage expérimental, voisin de 25 cm^3 .

La vitesse de l'agitation dans le prémélangeur est très importante (2500 à 3000 T/mn). Nous pouvons donc penser qu'une fraction du fluide, au-delà de la grille support, est agitée. Le volume du prémélangeur du modèle est, par suite, supérieur au volume réel du prémélangeur expérimental.

Celui du modèle n'a aucune réalité physique dans le montage expérimental, mais il permet de définir, avec précision, les DTSE du fluide. Les temps de passage du fluide que nous devons considérer, sont ceux atteints uniquement à l'aide des CDTSE du fluide dans le réacteur (sonde conductimétrique 3).

IV.2314 - Les fins des CDTSE étant exponentielles en :

$$\exp \left[- \frac{t}{\tau_p} \right] ,$$

les courbes de distribution expérimentales,

$$\Lambda(t) = \frac{E(t)}{1 - \int_0^t E(t') dt'} ,$$

tendent vers $\frac{1}{\tau_p}$ pour les grandes valeurs de t (Annexe IV.4). Les Figures

IV.5 et IV.6 nous montrent qu'il en est bien ainsi ; nous avons là une deuxième détermination de τ_p .

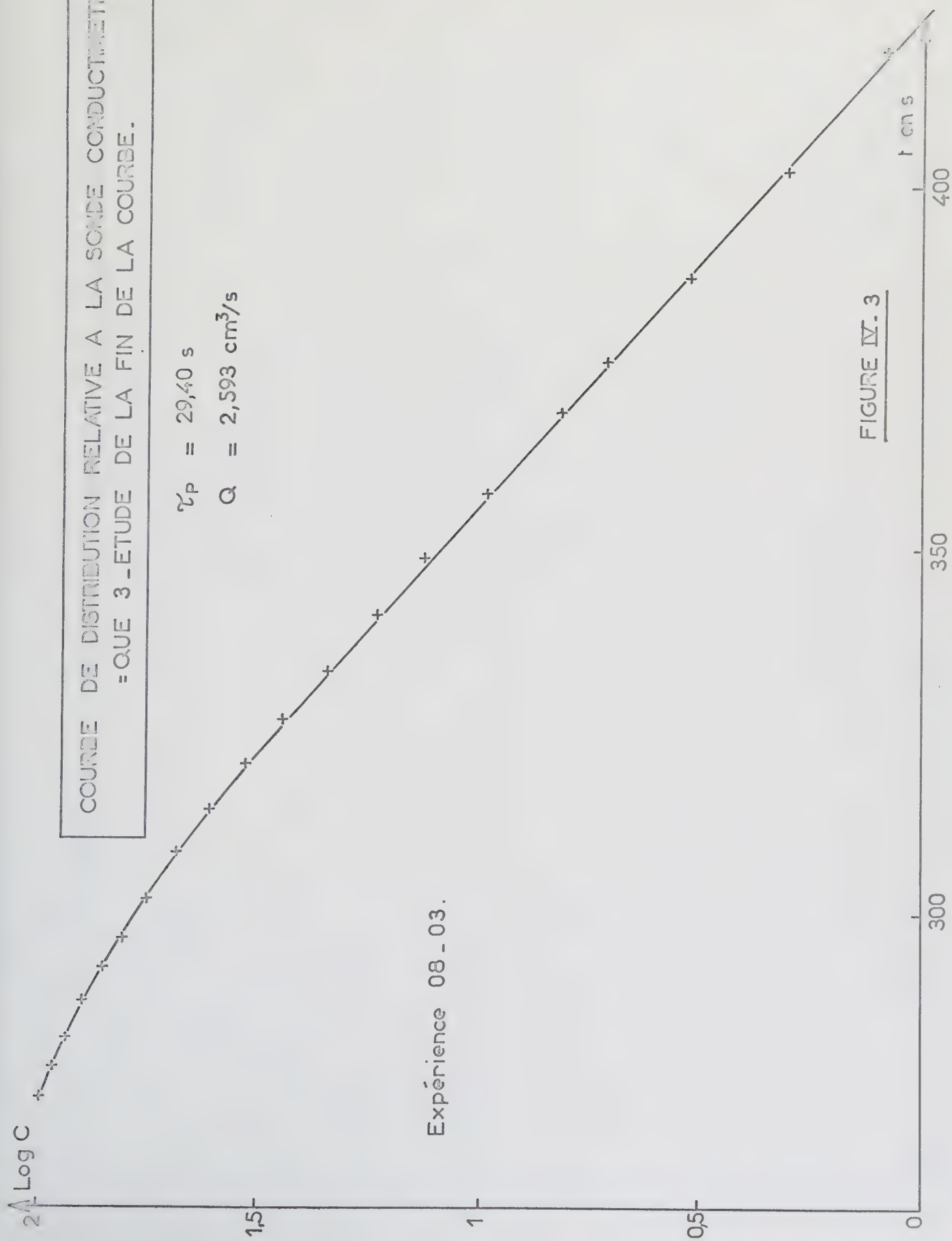


FIGURE IV. 3

2A Log C

COURBE DE DISTRIBUTION RELATIVE A LA SONDE CONDUCTIMETRIQUE 3.
ETUDE DE LA FIN DE LA COURBE.

$$\tau_P = 15,90 \text{ s}$$
$$Q = 5,260 \text{ cm}^3/\text{s}$$

Expérience 14.01.

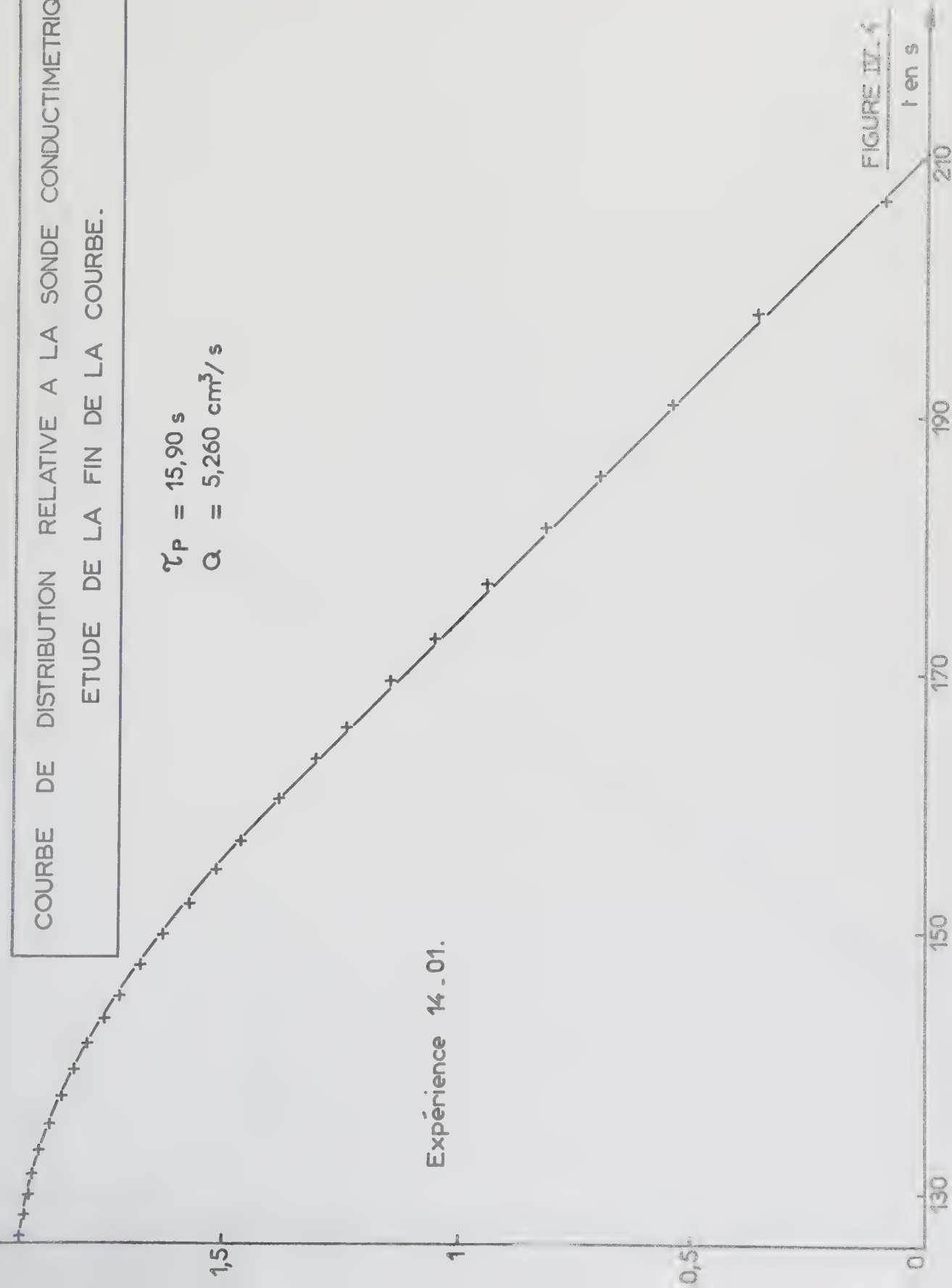


FIGURE IV.4

t en s

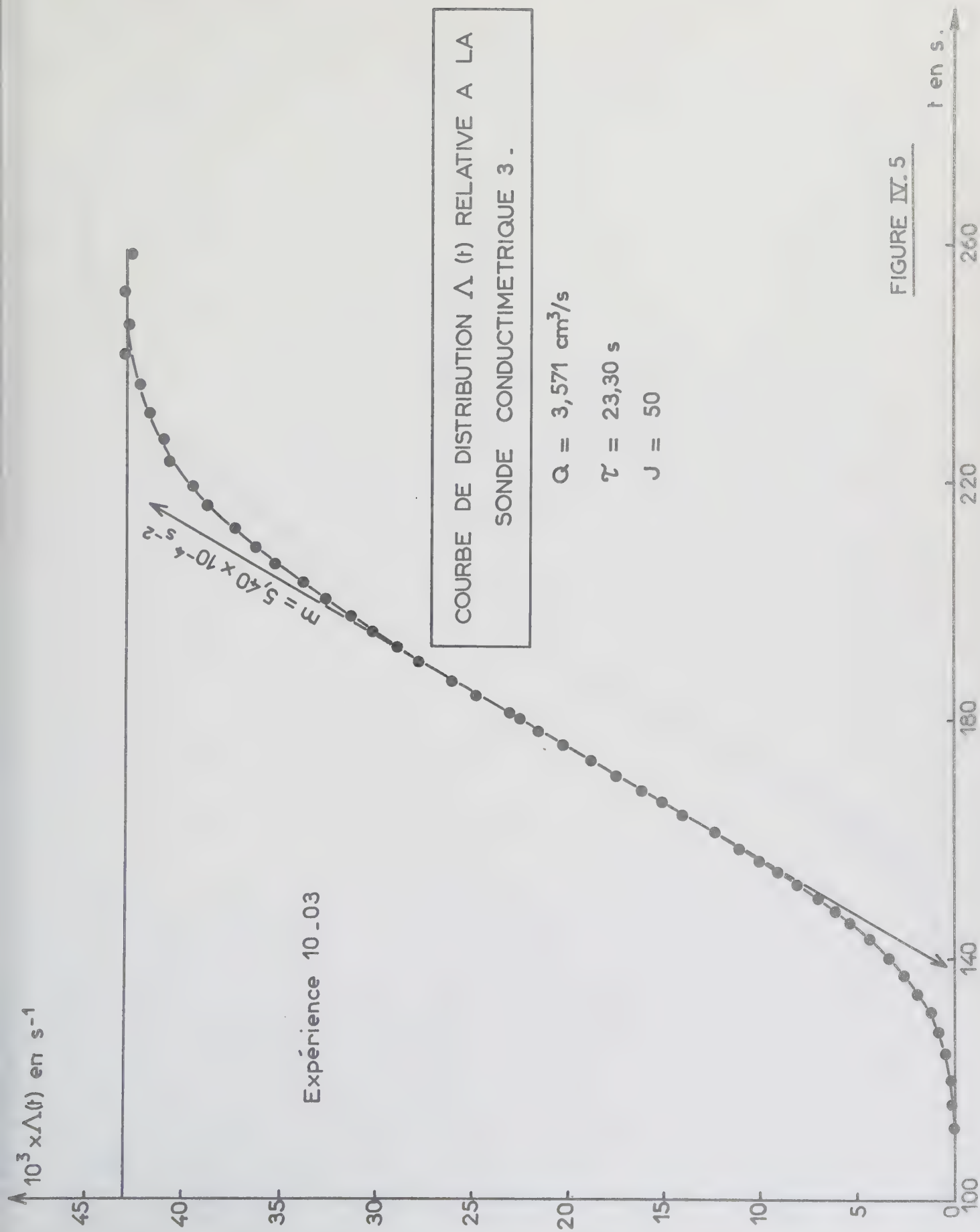


FIGURE IV. 5

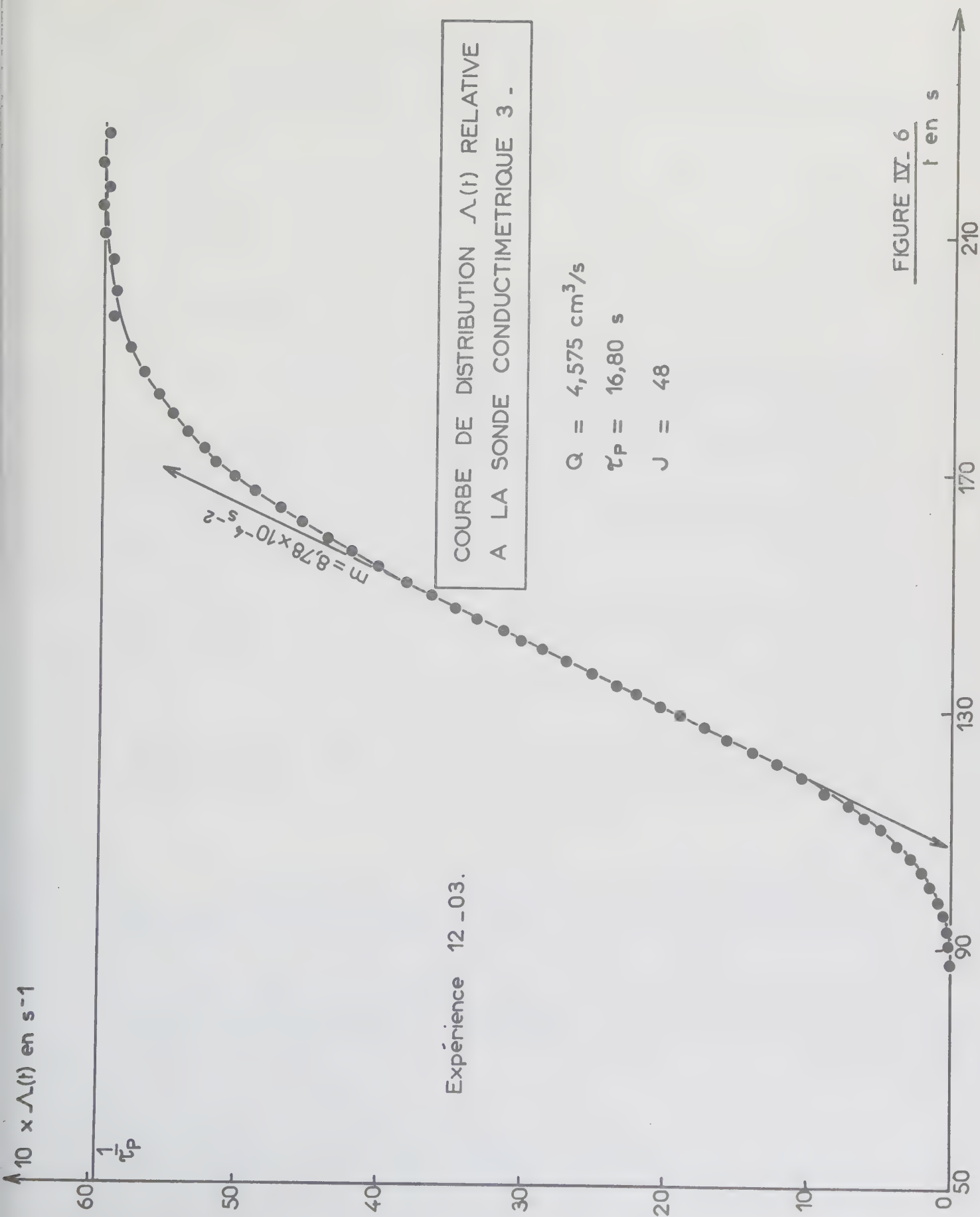


FIGURE IV- 6

IV.232 - La détermination expérimentale de τ .

Soit $E(t)$, la DTSE normée ; nous déterminons son moment d'ordre 1, $\mu_1(t)$ par rapport à l'origine des temps à l'aide de la méthode des trapèzes :

$$\mu_1(t) = \int_0^{+\infty} t'E(t')dt'$$

et d'après l'annexe IV.1 :

$$\mu_1(t) = \tau = \tau_P + \tau_R$$

Nous connaissons τ_P , τ , d'où $\alpha = \frac{\tau_P}{\tau}$.

IV.233 - Les différentes déterminations du nombre J de réacteurs parfaitement agités de la cascade.

IV.2331 - Si $\sigma^2(t)$ désigne l'écart-type de la DTSE normée $E(t)$, nous montrons, en annexe IV.1, que :

$$\sigma^2(t) = \frac{\tau_R^2}{J} + \tau_P^2 \quad \text{avec} \quad \tau_R = \tau - \tau_P$$

Nous connaissons : $\sigma^2(t)$, τ_P , τ_R d'où J.

IV.2332 - Les CDTSE ont un sommet bien défini et si nous désignons par $E(t_S)$ et t_S les coordonnées du sommet de $E(t)$, la quantité adimensionnelle :

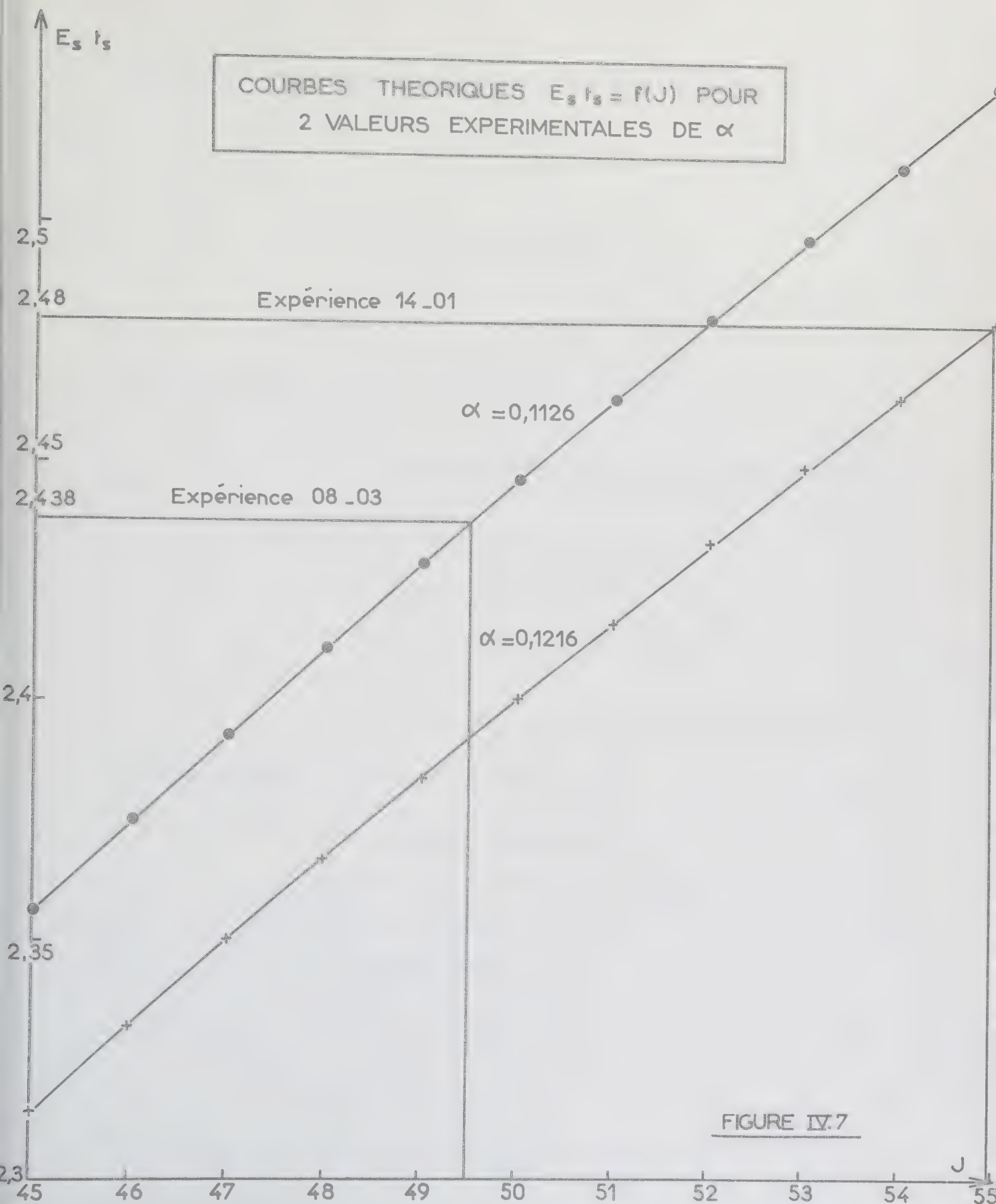
$$E(t_S)t_S = E(\theta_S)\theta_S$$

est une fonction monotone décroissante de α et croissante de J. Nous déterminons numériquement à l'aide de l'expression analytique $E_1(\theta)$, les courbes $E(t_S)t_S$ en fonction de J pour les valeurs expérimentales de

$$\alpha = \frac{\tau_P}{\tau} \quad (\text{Figure IV.7}).$$

La connaissance de J nécessite le tracé de la courbe $E(t_S)t_S = f(J)$ pour la valeur expérimentale de α , mais comme nous l'indiquerons, cette méthode est plus précise que la précédente.

IV.2333 - Les courbes de distribution expérimentales $\Lambda(t)$ présentent une partie linéaire bien définie (Figures IV.5 et IV.6). La pente de la tangente d'inflexion est une fonction de α et J, établie empiriquement dans le domaine de nos paramètres expérimentaux à



partir de l'expression analytique de $\Lambda_1(\theta)$. Nous trouvons :

$$m(t)\tau^2 = \sqrt{J}f(\alpha)H(\alpha, J)$$

avec :

$$f(\alpha) = \frac{1}{(1+\alpha)\sqrt{\alpha(1-\alpha)}}$$

$$H(\alpha, J) = 1,06275 - 0,000675 J + \frac{0,0640}{\alpha} \log \frac{J}{55}$$

Connaissant $m(t)$, τ , α , il est possible de calculer J .

IV.234 - La détermination simultanée des trois grandeurs

$$\tau_p, \tau, J$$

Elle a été réalisée selon quatre méthodes :

IV.2341 - 1ère méthode

- τ_p est évalué par l'étude de la fin des CDTSE.
- τ est tel que : $\mu_1(t) = \tau$.
- J est atteint par la valeur expérimentale de $E(t_s)t_s$ et la courbe théorique : $E(t_s)t_s = f(J)$ avec $\alpha = \frac{\tau_p}{\tau}$.

IV.2342 - 2e méthode

- τ_p est évalué par l'étude de la fin des CDTSE.
- τ est tel que : $\mu_1(t) = \tau$.
- J est atteint à partir de $\sigma^2(t)$:

$$J = \frac{(\tau - \tau_p)^2}{\sigma^2(t) - \tau_p^2}$$

IV.2343 - 3e méthode

- τ_p est évalué par la limite de $\Lambda(t)$ lorsque t devient grand : $\Lambda(t) \longrightarrow \frac{1}{\tau_p}$.

- τ est tel que : $\mu_1(t) = \tau$.

- J est atteint à partir de la pente $m(t)$ au point d'inflexion de $\Lambda(t)$.

IV.2344 - 4e méthode

A partir de la CDTSE normée $E(t)$, nous cherchons, par optimisation directe, le système de valeurs à donner aux trois grandeurs τ_p , τ , J afin que la CDTSE relative au modèle d'écoulement, soit la plus voisine possible de celle expérimentale.

La méthode d'optimisation utilisée est celle de ROSENBROCK que nous programmons sur l'ordinateur IBM 1130.

IV.24 - Résultats expérimentaux. Discussion. Conclusion

Nous avons déterminé les DTSE du fluide dans le réacteur expérimental pour les différents débits correspondant aux expériences de conversion chimique. Les paramètres du modèle d'écoulement sont atteints à partir des CDTSE par les quatre méthodes définies précédemment.

IV.241 - Résultats expérimentaux. Discussion

- les quatre méthodes de détermination de τ_p , τ , J conduisent à des valeurs voisines des trois grandeurs (Figures IV.8, IV.9, IV.10).

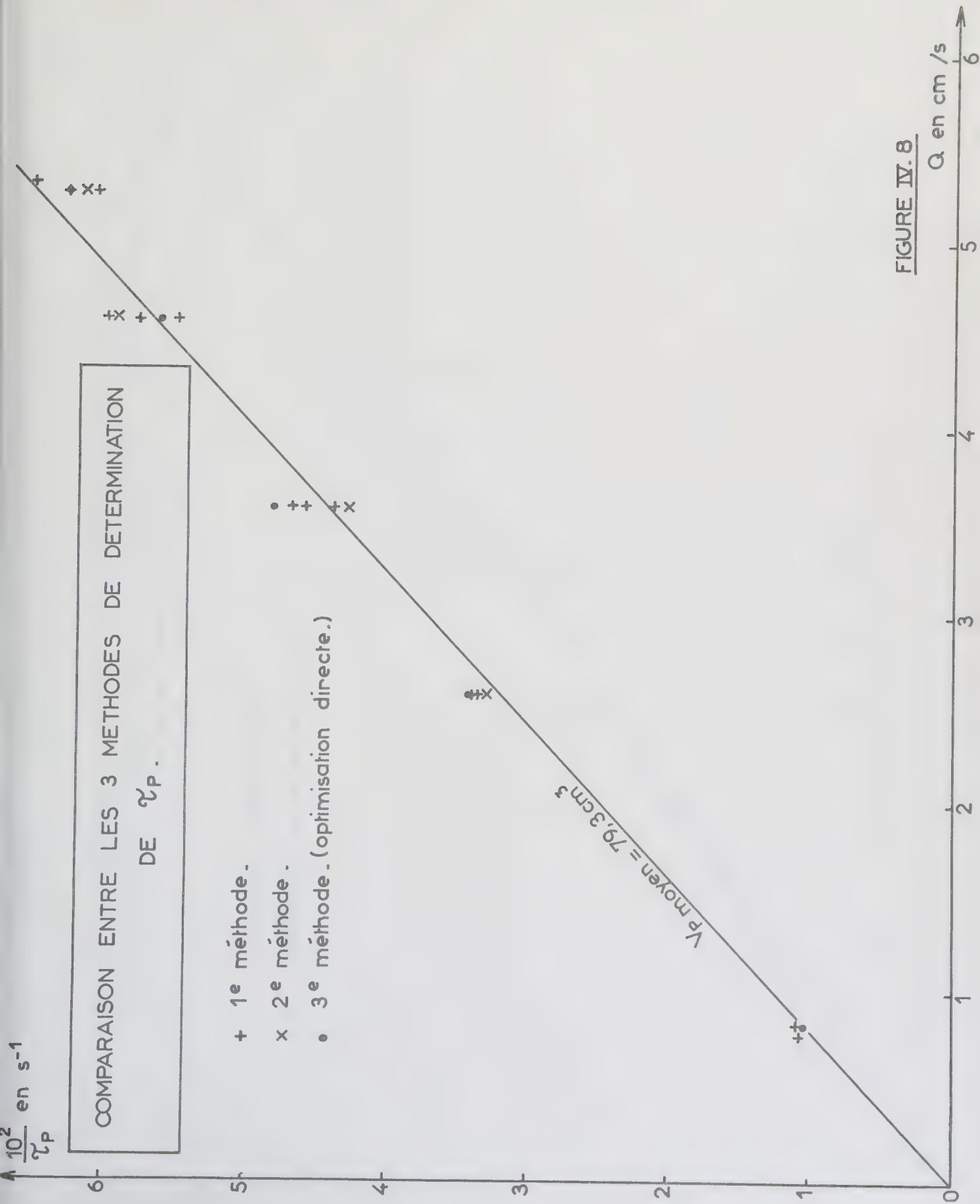


FIGURE IV. 8

$\Lambda \frac{10^3}{\tau}$ en s⁻¹

COMPARAISON ENTRE LES 2 METHODES DE DETERMINATION DE τ .

- + 1^{re} méthode (calcul de μ_1)
- 2^e méthode (optimisation directe.)

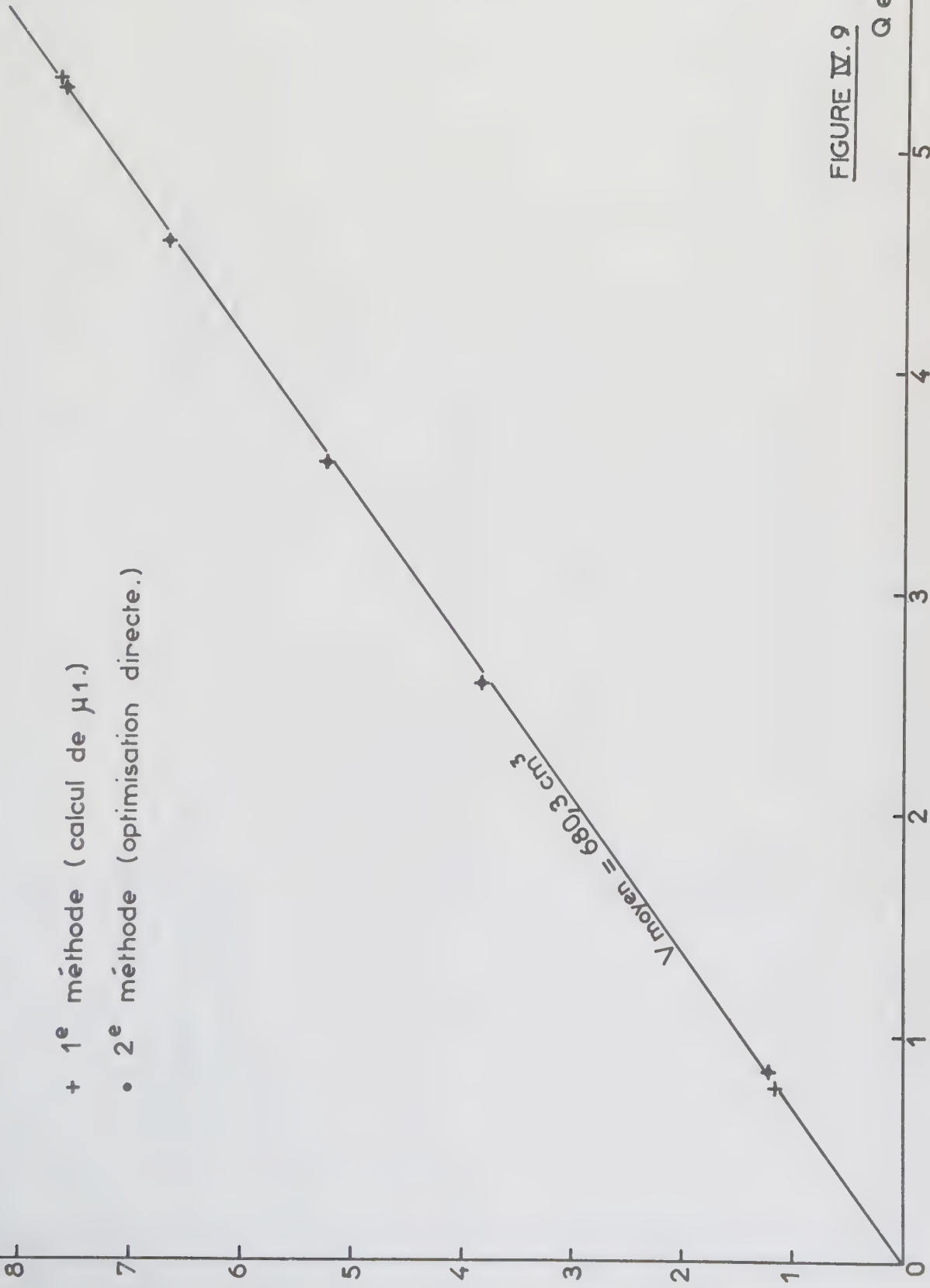
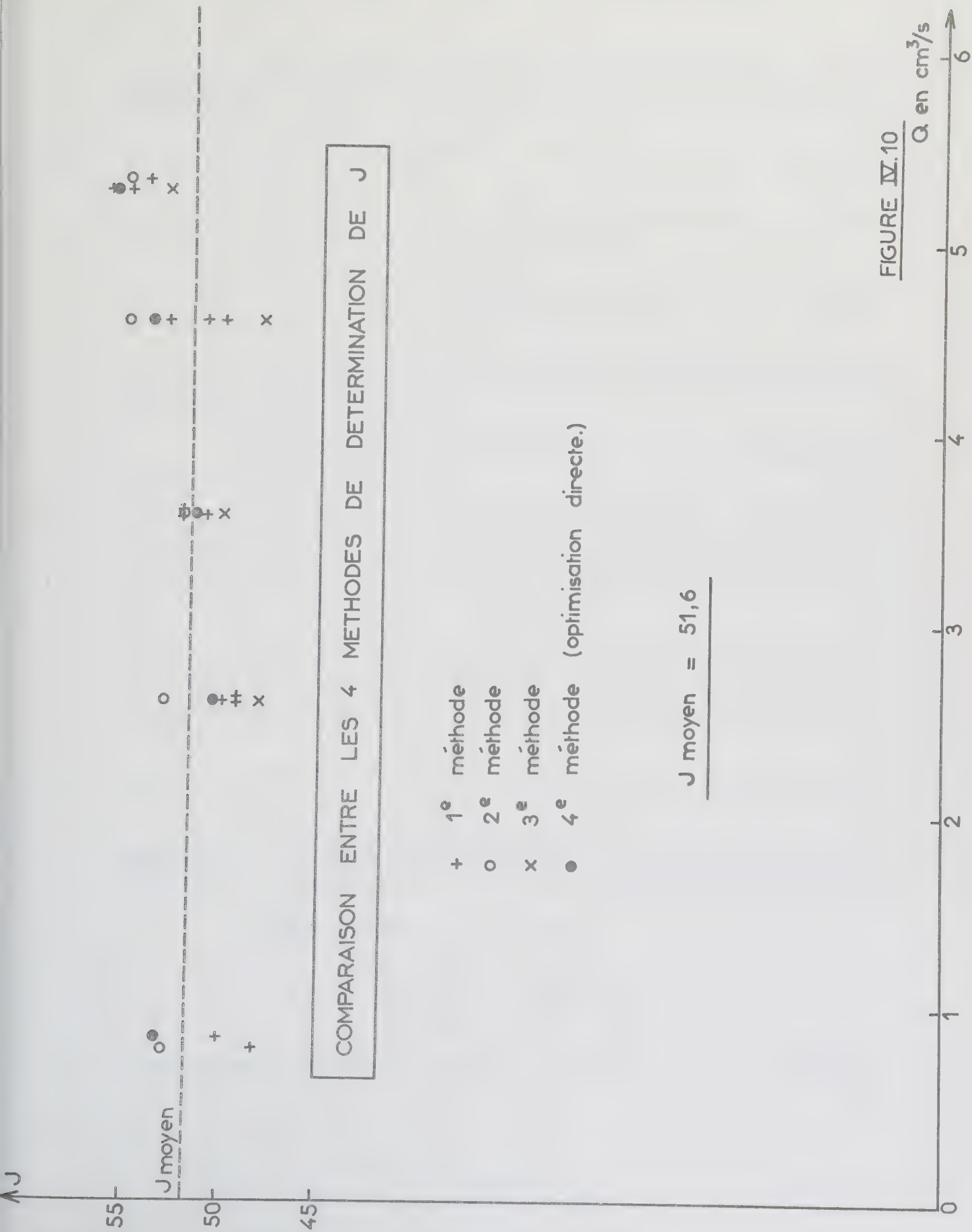


FIGURE IV. 9



- les paramètres obtenus par optimisation directe des CDTSE sont tels que la CDTS du fluide relative au modèle est pratiquement confondue avec la courbe expérimentale (Figures IV.11 et IV.12).

Le modèle représente donc très bien le réacteur expérimental, au point de vue DTS du fluide.

- comparons les trois méthodes de détermination des paramètres τ_p , τ , J autres que l'optimisation directe.

** τ_p est atteint, dans les deux premières par l'étude de la fin de la courbe et dans la troisième par la limite de $\Lambda(t)$ lorsque le temps devient grand.

La dernière détermination est une lecture directe alors que la première nécessite le tracé de $\log C$; elle peut être, par suite, plus imprécise.

Les deux méthodes conduisent, cependant, à des valeurs très voisines (Figure IV.8).

** Le calcul de $\mu_1(t)$ à partir des CDTSE est réalisé à mieux de 1 % (comparaison de $\mu_1(t)$ avec la valeur de τ obtenue par optimisation directe de la courbe expérimentale). Le temps de passage τ du fluide dans le réacteur expérimental est donc mesuré avec une très bonne précision (Figure IV.9).

** La quantité $E(t_S)t_S$ est calculée avec précision car le sommet est facile à localiser. La courbe théorique $E(t_S)t_S$ dépend de la valeur de α et par suite de sa précision. Cependant, pour une incertitude relative de α égale à 10 %, celle de J est inférieure et voisine de 6 % (Figure IV.7).

J est donc évalué avec une précision deux fois plus grande que celle de α .

** L'écart-type des CDTSE normées est difficile à calculer numériquement, sa valeur dépendant énormément des fins des courbes de distribution et une précision de 10 % est considérée comme satisfaisante.

J étant calculé par la relation :

$$\frac{(\tau - \tau_p)^2}{\sigma^2(t) - \tau_p^2} = \frac{\tau_R^2}{\sigma^2(t) - \tau_p^2}$$

l'incertitude relative de J dépend non seulement de celle de $\sigma^2(t)$ mais

$10^4 E(t) \times 10^3 \text{ en s}^{-1}$

COURBE DE DISTRIBUTION RELATIVE A LA
SONDE CONDUCTIMETRIQUE 3 -

- Courbe de distribution expérimentale
- + Courbe théorique de distribution obtenue
par optimisation des 3 paramètres

τ_p, τ, J .

$\tau_p = 29,10 \text{ s}$

$\tau = 259,00 \text{ s}$

$J = 50,4$

$Q = 2,593 \text{ cm}^3/\text{s}$

Expérience 08_03

FIGURE IV- 11



2012(1) x 10⁻⁵ en s

COURBE DE DISTRIBUTION RELATIVE A LA SONDE
CONDUCTIMETRIQUE 3 -

- Courbe de distribution expérimentale -
- + Courbe théorique de distribution obtenue par optimisation des 3 paramètres :

τ_P, τ, J .

$\tau_P = 15,90 \text{ s}$

$\tau = 130,60 \text{ s}$

$J = 55,7$

$Q = 5,260 \text{ cm}^3/\text{s}$

Expérience 14_01

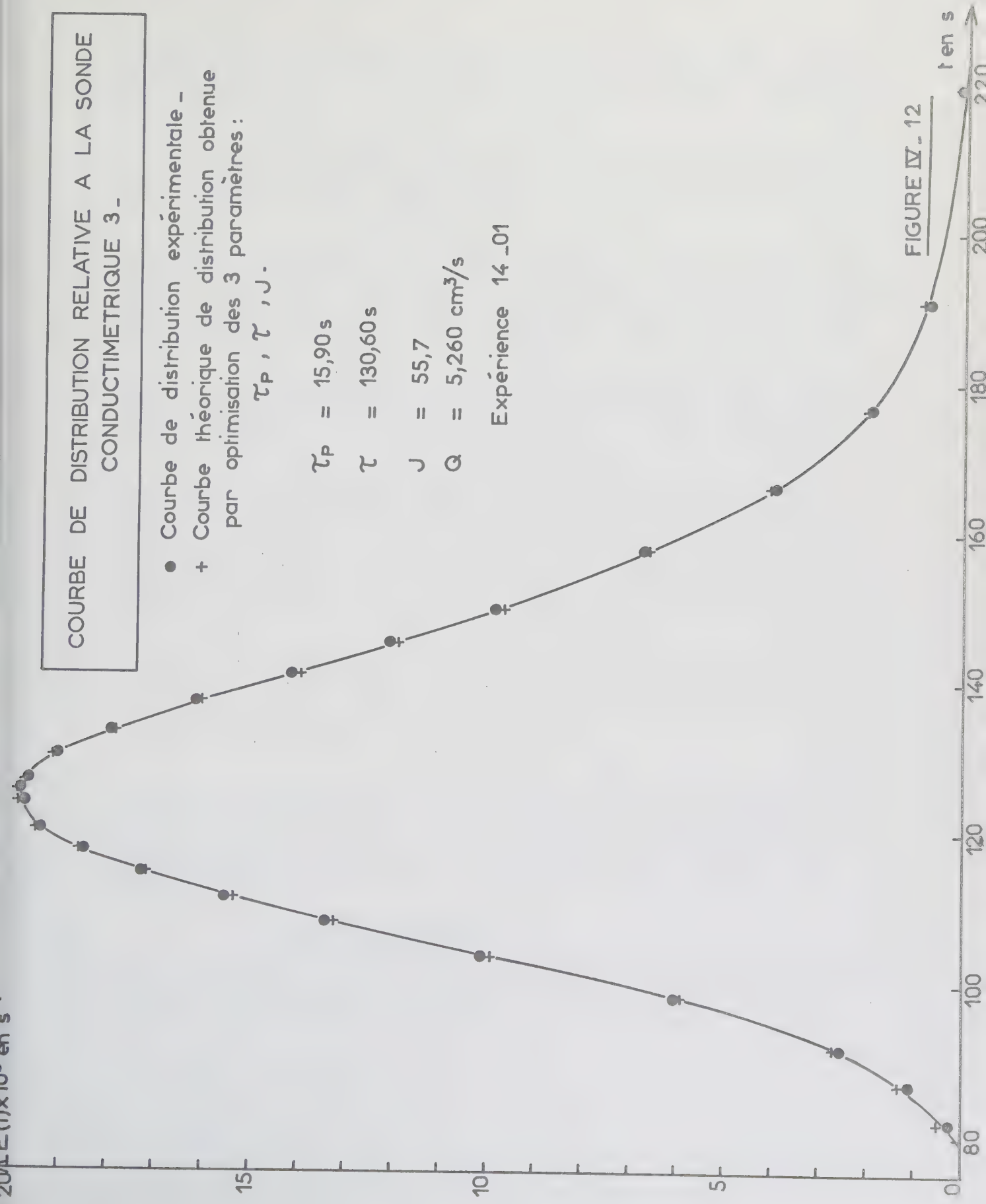


FIGURE IV_12

aussi de celles propres à τ_p^2 et τ_R^2 . Lorsque les incertitudes commises sur les trois variables ne se compensent pas, la précision relative de J est très mauvaise.

Le calcul des $\sigma^2(t)$ expérimentaux est assez précis, les courbes revenant assez rapidement au zéro. Les erreurs commises sur $\sigma^2(t)$ et τ_p^2 doivent en outre se compenser et les valeurs de J, ainsi évaluées, sont voisines des autres (Figure IV.10).

** La pente de la tangente d'inflexion de la courbe de distribution expérimentale $\Lambda(t)$ est mesurable avec précision ; elle est cependant inférieure à celle de la quantité $E(t_S)t_S$. La relation empirique permettant de calculer J à partir de $m(t)$, fait intervenir α et la précision relative de J ne peut être supérieure à celle de α .

Des trois méthodes de détermination des paramètres τ_p , τ , J, autres que l'optimisation directe, la plus précise est certainement la première ; elle seule permet, en effet, pour une valeur expérimentale de α , une précision de J supérieure à celle de α .

- pour les différents débits étudiés, le volume total du réacteur $V_p + V_R$ évalué à partir des CDTSE, est constant à mieux de 1,5 % et le volume moyen du réacteur est égal à 680,3 cm³. En revanche, celui du prémélangeur est moins bien défini (Figure IV.13) : ce dernier ne correspond pas en effet à une réalité physique et il est logique de penser que son volume varie légèrement avec le débit. Le volume moyen du prémélangeur peut être évalué à 79,3 cm³.

La variation du nombre J de réacteurs parfaitement agités de la cascade (Figure IV.10), en fonction du débit du fluide principal, dépend de celle de V_p . Cependant, si nous considérons les CDTSE, en coordonnées réduites, pour les différents débits étudiés, ces courbes sont pratiquement confondues (Figure IV.14).

En prenant pour V_p , V , J, les valeurs moyennes expérimentales, nous définissons, avec une très grande précision, les DTSE du fluide pour l'ensemble des débits étudiés. Certes, ces valeurs moyennes engendrent une erreur sur les valeurs théoriques de Y calculées à partir des modèles d'écoulement, mais dans tous les cas, ces dernières sont calculées à mieux de 1 %.

IV.242 - Conclusions .

Les deux modèles d'écoulement étant équivalents au point de vue DTS du fluide dans le réacteur, les paramètres des modèles, pour tous les débits étudiés, peuvent être supposés constants et égaux à :

VOLUMES MOYENS DU PREMELANGEUR ET DU REACTEUR D'ETUDE
FOURNIS PAR LES COURBES DE DTS EXPERIMENTALES.

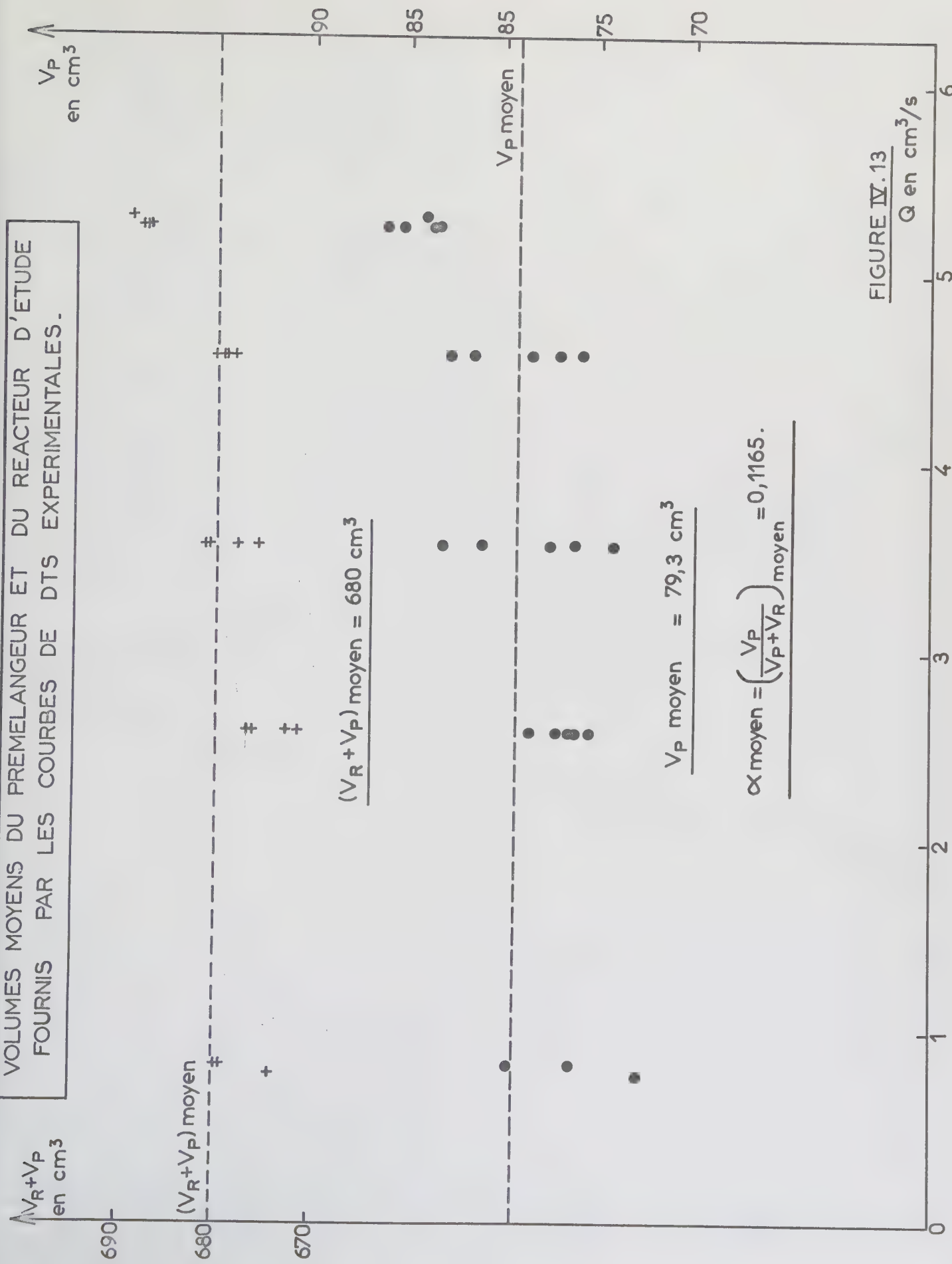


FIGURE IV.13

C.D.T.S.E. EN COORDONNEES REDUITES
RELATIVES AUX DIFFERENTS DEBITS
DU FLUIDE PRINCIPAL -

- ▽ Expérience 14_01. $Q = 5,260 \text{ cm}^3/\text{s}$.
- Expérience 12_01. $Q = 4,575 \text{ cm}^3/\text{s}$.
- + Expérience 10_04. $Q = 3,571 \text{ cm}^3/\text{s}$.
- x Expérience 08_03. $Q = 2,593 \text{ cm}^3/\text{s}$.
- Expérience 04_02. $Q = 0,804 \text{ cm}^3/\text{s}$.

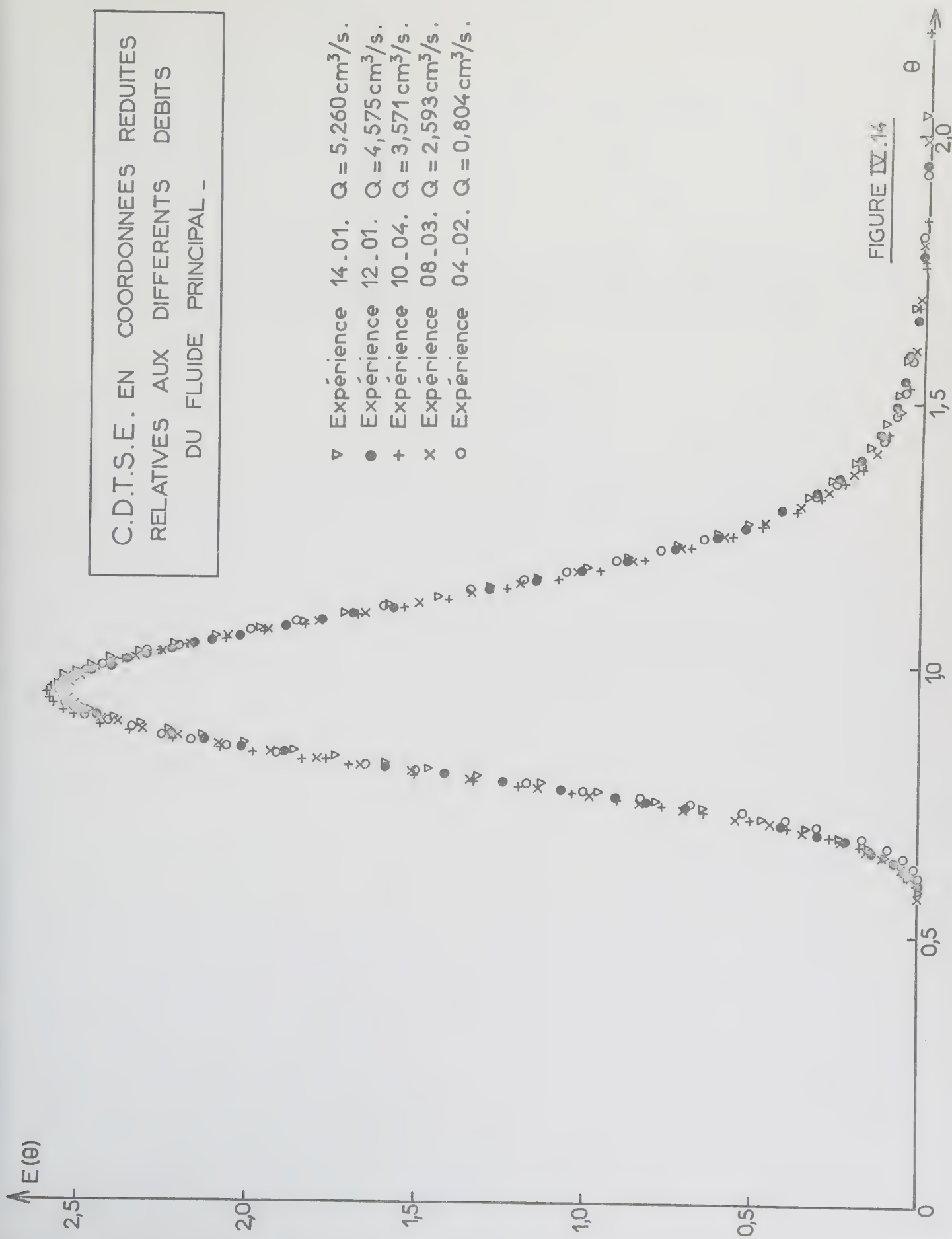


FIGURE IV.14

$$\begin{aligned}
 V_P &= 79,3 \text{ cm}^3 \\
 V &= V_P + V_R = 680,3 \text{ cm}^3 \quad \Rightarrow \quad \alpha = \frac{V_P}{V} = 0,1165 \\
 J &= 52 \\
 P &= 104
 \end{aligned}$$

Les deux modèles permettent de représenter les DTSE et de calculer les valeurs théoriques de la conversion du fluide réactionnel à la sortie du réacteur expérimental, avec une précision supérieure à 2 %.

ANNEXE IV.1

DTS du fluide relative au 1er modèle d'écoulement

IV.11 - Expression analytique de la DTS

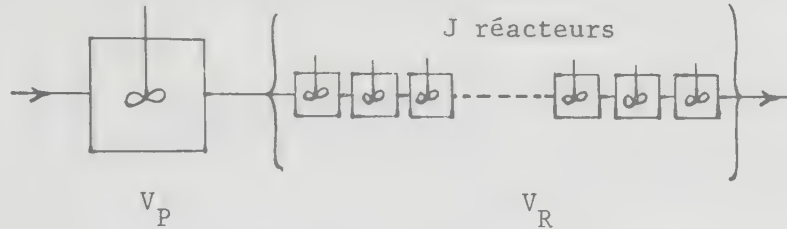


Figure a

Le modèle d'écoulement étant représenté sur la Figure a, nous effectuons à l'entrée du prémélangeur une injection impulsion de traceur et nous nous proposons de trouver la courbe réponse à la sortie de la cascade.

IV.111 - Mise en équation

C_{i-1} et C_i désignant les concentrations de traceur, entre les instants t et $t+dt$, dans le $(i-1)^e$ et le i^e réacteur de la cascade, un bilan de matière nous conduit au système (1) :

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} C_{i-1} = C_i + \frac{\tau_R}{J} \frac{dC_i}{dt} \quad \forall i \geq 1 \quad 1 \leq i \leq J-1 \\ \text{avec} \\ C_{i-0} = \frac{1}{\tau_P} e^{-t/\tau_P} \end{array} \right.$$

Posons : $E_i = \frac{C_i}{C_0}$ (C_0 désigne la concentration du traceur uniformément réparti dans le réacteur global).

$$\theta = \frac{t}{\tau} = \frac{t}{\tau_P + \tau_R}$$

$$\alpha = \frac{V_P}{V_P + V_R} = \frac{\tau_P}{\tau}$$

$$(1) \Leftrightarrow (2) \left\{ \begin{array}{l} E_{i-1} = E_i + \frac{1-\alpha}{J} \frac{dE_i}{d\theta} \quad \forall i \geq 1 \\ \text{avec} \\ E_0 = \frac{1}{\alpha} e^{-\frac{\theta}{\alpha}} \end{array} \right.$$

IV.112 - Résolution du système (2)

La résolution de (2) est réalisée en faisant appel à la transformée de Laplace de E :

$$E \xrightarrow{\mathcal{L}} \bar{E} = \mathcal{L}(E)$$

$$(2) \xrightarrow{\mathcal{L}} (\bar{2}) \left\{ \begin{array}{l} \bar{E}_{i-1} = \bar{E}_i \left(1 + \frac{(1-\alpha)s}{J} \right) \quad \forall i \geq 1 \quad (\bar{3}) \\ \bar{E}_0 = \frac{1}{\alpha(s + \frac{1}{\alpha})} \quad (\bar{4}) \end{array} \right.$$

En multipliant les relations ($\bar{3}$) membre à membre et en tenant compte de ($\bar{4}$), nous obtenons :

$$\bar{E} = \bar{E}_1 = \frac{J^J}{\alpha(1-\alpha)^J} \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{\alpha} + s\right) \left(\frac{J}{1-\alpha} + s\right)^J} \quad (\bar{5})$$

IV.113 - Expression analytique de la DTS

$$\text{Il s'agit d'inverser } \bar{E} : \quad E_1 = \mathcal{L}^{-1}(\bar{E})$$

Nous avons :

$$\mathcal{L}^{-1}(\bar{E}) = \frac{J^J}{\alpha(1-\alpha)^J} \exp\left[-\frac{\theta}{\alpha}\right] \mathcal{L}^{-1}(\bar{H}) \quad \text{avec} \quad \bar{H} = \frac{1}{s\left(\frac{J}{1-\alpha} - \frac{1}{\alpha} + s\right)^J}$$

Si nous posons :

$$h(\theta) = \mathcal{L}^{-1}(\bar{H})$$

$$g(\theta) = \mathcal{L}^{-1}(\bar{G}) \quad \text{avec} \quad \bar{G} = \frac{1}{\left(\frac{J}{1-\alpha} - \frac{1}{\alpha} + s\right)^J}$$

$$h(\theta) = \int_0^\theta g(\theta') d\theta' \quad \text{car} \quad h(0) = 0$$

D'après les tables d'images :

$$g(\theta) = \frac{\theta^{J-1} \exp \left[- \left[\frac{J}{1-\alpha} - \frac{1}{\alpha} \right] \theta \right]}{(J-1)!} \quad \text{d'où}$$

$$E_1(\theta) = \frac{J^J}{\alpha(1-\alpha)^J} \exp \left[- \frac{\theta}{\alpha} \right] \int_0^\theta \frac{\theta'^{J-1} \exp \left[- \left[\frac{J}{1-\alpha} - \frac{1}{\alpha} \right] \theta' \right]}{(J-1)!} d\theta' \quad (5)_1$$

Nous avons là une expression analytique de $E_1(\theta)$, mais pour faciliter son calcul numérique, nous allons transformer l'expression de $h(\theta)$.

Si nous désignons par I_n l'intégrale définie :

$$I_n = \int_0^\theta \frac{\theta'^n \exp[-a\theta'] d\theta'}{(n)!}$$

en l'intégrant par parties nous obtenons :

$$-I_n = \frac{\exp -a\theta}{a^{n+1}} \left[\frac{a^n \theta^n}{n!} + \frac{a^{n-1} \theta^{n-1}}{(n-1)!} + \dots + \frac{a\theta}{1!} + 1 \right] - \frac{1}{a^{n+1}} \quad \text{or}$$

$$1 + \frac{a\theta}{1!} + \dots + \frac{a^{n-1} \theta^{n-1}}{(n-1)!} + \frac{a^n \theta^n}{n!} = \exp[a\theta] - \sum_{q=1}^{+\infty} \frac{a^{n+q} \theta^{n+q}}{(n+q)!}$$

$$\text{Si nous posons : } a = \frac{J}{1-\alpha} - \frac{1}{\alpha}$$

$$n = J-1, \quad \text{il en résulte que :}$$

$$h(\theta) = \exp \left[- \left[\frac{J}{1-\alpha} - \frac{1}{\alpha} \right] \theta \right] \sum_{q=0}^{+\infty} \frac{\left[\frac{J}{1-\alpha} - \frac{1}{\alpha} \right]^q \theta^{J+q}}{(J+q)!} \quad \text{d'où}$$

$$E_1(\theta) = \frac{J^J}{\alpha \left[J - \frac{1-\alpha}{\alpha} \right]^J} \sum_{q=0}^{+\infty} \frac{\exp \left[-\frac{J\theta}{1-\alpha} \right] \cdot \left[\left[\frac{J}{1-\alpha} - \frac{1}{\alpha} \right] \theta \right]^{J+q}}{(J+q)!} \quad (5)_2$$

$E_1(\theta)$ s'écrit sous la forme d'un développement en série entière qui est rapidement convergent pour les valeurs de α et J relatives au réacteur expérimental.

IV.12 - Moments de la DTS

Nous les calculons à partir de $\bar{E}$ et de la relation :

$$\mu_1 = (-1)^1 \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\partial^1 \bar{E}}{\partial s^1}$$

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial s} = \bar{E} \left[-\left[s + \frac{1}{\alpha} \right]^{-1} - J \left[s + \frac{J}{1-\alpha} \right]^{-1} \right] \Rightarrow \mu_1 = 1$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial s^2} &= \bar{E} \left[\left[s + \frac{1}{\alpha} \right]^{-1} + J \left[s + \frac{J}{1-\alpha} \right]^{-1} \right]^2 + \bar{E} \left[\left[s + \frac{1}{\alpha} \right]^{-2} + J \left[s + \frac{J}{1-\alpha} \right]^{-2} \right] \\ &\Rightarrow \mu_2 = 1 + \alpha^2 + \frac{(1-\alpha)^2}{J} \end{aligned}$$

d'où en temps réduit :

$$\begin{aligned} \mu_1(\theta) &= 1 \\ \sigma^2(\theta) &= \mu_2 - \mu_1^2 = \frac{(1-\alpha)^2}{J} + \alpha^2 \end{aligned}$$

et en temps réel :

$$\begin{aligned} \mu_1(t) &= \tau = \tau_P + \tau_R \\ \sigma^2(t) &= \frac{\tau_R^2}{J} + \tau_P^2 \end{aligned}$$

ANNEXE IV.2

Etude de la fin des CDTs relatives au 1er modèle d'écoulement

IV.21 - Introduction et position du problème

Lorsque θ est assez grand, le calcul numérique de $E_1(\theta)$, pour des valeurs de α et J de même ordre de grandeur que celles du réacteur expérimental, nous montre que la fonction est équivalente à une exponentielle décroissante en :

$$\exp\left[-\frac{\theta}{\alpha}\right].$$

Nous nous proposons de vérifier cette équivalence sur l'expression analytique de $E_1(\theta)$.

Nous avons :

$$E_1(\theta) = \frac{J^J}{\alpha(1-\alpha)^J} \exp\left[-\frac{\theta}{\alpha}\right] \int_0^\theta \frac{\theta'^{J-1} \exp\left[-\left(\frac{J}{1-\alpha} - \frac{1}{\alpha}\right)\theta'\right] d\theta'}{(J-1)!}$$

Si nous posons :

$$u = \left(\frac{J}{1-\alpha} - \frac{1}{\alpha}\right)\theta$$

$$E_1(\theta) = \frac{J^J \exp\left[-\frac{\theta}{\alpha}\right]}{\alpha \left(J - \frac{1-\alpha}{\alpha}\right)^J} \int_0^u \frac{v^{J-1} \exp(-v) dv}{(J-1)!}$$

or :

$$\int_0^{+\infty} v^{J-1} \exp(-v) dv = \Gamma(J) = (J-1)! \quad \text{d'où}$$

$$E_1(\theta) = \frac{J^J \exp\left[-\frac{\theta}{\alpha}\right]}{\alpha \left(J - \frac{1-\alpha}{\alpha}\right)^J} \left[1 - H(u)\right] \quad \text{avec}$$

$$H(u) = \int_u^{+\infty} \frac{v^{J-1} \exp(-v) dv}{(J-1)!}$$

α, J, ε étant donnés, il nous faut montrer qu'il existe θ_0 tel que :

$$\theta > \theta_0 \iff u > u_0 = \left(\frac{J}{1-\alpha} - \frac{1}{\alpha} \right) \theta_0 \iff H(u) < \varepsilon$$

Remarque : Si nous considérons les deux paramètres α et J d'après leur définition, nous avons :

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{V}{V_P}$$

$$\frac{J}{1-\alpha} = \frac{V_R}{V_{RA}} \cdot \frac{V}{V_R} = \frac{V}{V_{RA}} \quad \text{où } V_{RA} \text{ est le volume d'un réacteur par-}$$

faitement agité de la cascade.

Ce volume est en général plus petit que celui du prémélangeur (lorsque $V_{RA} = V_P$ nous retrouvons la cascade de $J + 1$ réacteurs parfaitement agités).

Il est en outre indépendant de la longueur du garnissage, aussi $(1/\alpha)/(J/1-\alpha)$ est-il sensiblement constant et plus petit que 1. Il en résulte que :

$$u = \left(\frac{J}{1-\alpha} - \frac{1}{\alpha} \right) \theta$$

est essentiellement positif.

La fonction, sous le signe intégrale, passe par un maximum pour $V = J-1$ et est monotone décroissante pour $V > J-1$.

Nous choisissons u tel que :

$$u > J-1 \iff \left(\frac{J}{1-\alpha} - \frac{1}{\alpha} \right) \theta > J-1$$

Nous posons :

$$u_0 = \beta(J-1) \quad \text{avec } \beta > 1$$

$$H(u_0) = \int_{u_0}^{+\infty} \frac{V^{J-1} \exp(-V) dV}{(J-1)!} < \exp(-u_0) \int_{u_0}^{+\infty} \frac{V^{J-1} dV}{(J-1)!} = \frac{e^{-u_0} u_0^J}{(J)!} \quad \text{d'où}$$

$$H(u_0) < \frac{e^{-u_0} u_0^J}{(J)!} = \frac{e^{-\beta(J-1)} \beta^J (J-1)^J}{(J)!}$$

D'après la formule de Stirling :

$$(J)! > \sqrt{2\pi J} J^J e^{-J} \quad \text{d'où}$$

$$H(u_0) < \frac{e^{-\beta(J-1)} \beta^J (J-1)^J}{\sqrt{2\pi J} J^J e^{-J}} < \frac{e^{-\beta(J-1)+J} e^{J \log \beta}}{\sqrt{2\pi J}} = \frac{\exp \left[J \left(1-\beta + \frac{\beta}{J} + \log \beta \right) \right]}{\sqrt{2\pi J}}$$

Pour une valeur de J fixée, il existe β tel que :

$$\frac{\exp \left[J \left(1-\beta + \frac{\beta}{J} + \log \beta \right) \right]}{\sqrt{2\pi J}} < \epsilon$$

$\frac{1}{\alpha}$ et $\frac{J}{1-\alpha}$ étant liés, posons : $\frac{1}{\alpha} = \gamma \cdot \frac{J}{1-\alpha}$ avec $\gamma < 1$.

Dans ces conditions,

$$u_0 = \beta(J-1) \iff \theta_0 = \frac{\beta(J-1)(1-\alpha)}{(1-\alpha)J}$$

Pour des valeurs de $\theta > \theta_0$ $H(u_0) < \epsilon$ et $E_1(\theta)$ est équivalent à :

$$\frac{J^J \exp \left[-\frac{\theta}{\alpha} \right]}{\alpha \left(J - \frac{1-\alpha}{\alpha} \right)^J}$$

IV.23 - Applications numériques

Nous prenons une valeur de γ égale à 0,1 correspondant sensiblement à celle du réacteur expérimental. Nous avons déterminé pour chaque valeur de J la valeur de θ_0 à partir de laquelle $H(u_0) < 0,05$.

J = 15	$\alpha = 0,400$	$\beta = 1,75$	$\theta_0 = 1,08$	$E_1(\theta_0) = 0,817$
J = 30	$\alpha = 0,250$	$\beta = 1,45$	$\theta_0 = 1,17$	$E_1(\theta_0) = 0,904$
J = 50	$\alpha = 0,167$	$\beta = 1,30$	$\theta_0 = 1,17$	$E_1(\theta_0) = 1,062$
J = 100	$\alpha = 0,0909$	$\beta = 1,15$	$\theta_0 = 1,14$	$E_1(\theta_0) = 1,543$

Les valeurs de θ_0 sont telles que $E_1(\theta_0)$ est en général supérieur à 0,5 $E_1(\theta_s)$; $E_1(\theta_0)$ est donc équivalent à :

$$\frac{J^J}{\alpha \left(J - \frac{1-\alpha}{\alpha} \right)^J} \exp \left[- \frac{\theta}{\alpha} \right]$$

sur un intervalle de θ relativement important.

ANNEXE IV.3

DTS du fluide relative au 2e modèle d'écoulement

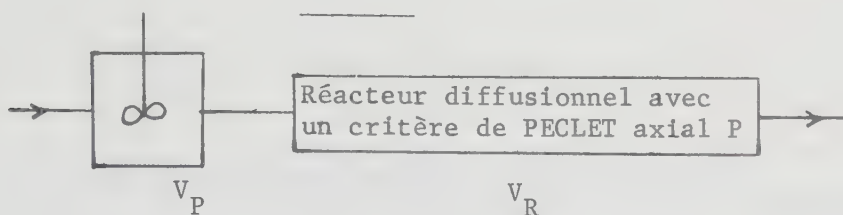


Figure a

Le modèle d'écoulement étant celui relatif à la Figure a, nous effectuons, à l'entrée du prémélangeur, une injection impulsion de traceur et nous nous proposons de trouver la courbe réponse à la sortie du réacteur diffusionnel.

IV.31 - Mise en équation

Il suffit de faire un bilan du traceur dans le réacteur diffusionnel (Figure b).



Figure b

Soit l'élément du réacteur compris entre la longueur z et $z + dz$. C désignant la concentration du traceur à l'abscisse z , un bilan de matière, entre les instants t et $t + dt$, nous conduit à l'équation (1):

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = u \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} \quad (1)$$

Posons :

$$E = \frac{C}{C_0}$$

(C_0 désigne la concentration du traceur uniformément réparti dans tout le réacteur).

$$x = \frac{z}{L}$$

$$\theta = \frac{t}{\tau} = \frac{t}{\tau_R} \cdot \frac{\tau_R}{\tau} = \frac{ut}{L} (1-\alpha) \quad \text{avec } \alpha = \frac{\tau_P}{\tau}$$

$$P = \frac{uL}{D}$$

$$(1) \iff \frac{1}{P} \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} - \frac{\partial E}{\partial x} - (1-\alpha) \frac{\partial E}{\partial \theta} = 0 \quad (2)$$

Les conditions aux limites que nous avons prises sont celles précisées dans le Chapitre IV.222, à savoir :

$$- E(x=0, \theta) = E(\theta) \text{ à la sortie du prémélangeur} = \frac{1}{\alpha} \exp\left(-\frac{\theta}{\alpha}\right) \quad (3)$$

$$- E(x=+\infty, \theta) \text{ est borné} \quad (4)$$

IV.32 - Résolution de l'équation (2) avec les conditions limites (3) et (4)

La résolution de (2), (3), (4) est réalisée en faisant appel à la transformée de LAPLACE de E :

$$\begin{array}{l} E \xrightarrow{\mathcal{L}} \bar{E} = \mathcal{L}(E) \\ \left\{ \begin{array}{ll} (2) & (2) \quad \frac{1}{P} \cdot \frac{d^2 \bar{E}}{dx^2} - \frac{d\bar{E}}{dx} - (1-\alpha)s\bar{E} = 0 \\ (3) & (3) \quad \bar{E}(x=0) = \frac{1}{\alpha(s + \frac{1}{\alpha})} \\ (4) & (4) \quad \bar{E}(x=+\infty) \text{ est borné} \end{array} \right. \end{array}$$

L'équation (2) est une équation différentielle du 2e ordre à coefficients constants dont la solution est :

$$\bar{E}(x) = A \exp\left[P\left(\frac{1}{2} + q\right)x\right] + B \exp\left[P\left(\frac{1}{2} - q\right)x\right] \quad \text{avec } q = \left[\frac{1}{4} + \frac{s(1-\alpha)}{P}\right]^{1/2}$$

A et B sont déterminés par les conditions (3) et (4)

$$(\bar{4}) \implies A = 0$$

$$(\bar{3}) \implies B = \frac{1}{\alpha(s + \frac{1}{\alpha})} \quad \text{d'où}$$

$$\bar{E}(x) = \frac{1}{\alpha(s + \frac{1}{\alpha})} \exp\left[P\left(\frac{1}{2} - \alpha\right)x\right]$$

La DTS relative au modèle théorique d'écoulement a, pour transformée de LAPLACE, la courbe $\bar{E}(x)$ relative à $x = 1$, d'où :

$$\bar{E} = \frac{\exp(\frac{P}{2})}{\alpha} \cdot \frac{\exp\left[-\sqrt{P(1-\alpha)} \sqrt{s + \frac{P}{4(1-\alpha)}}\right]}{s + \frac{1}{\alpha}} \quad (5)$$

IV.33 - Expression analytique de la DTS

Il s'agit d'inverser $\bar{E}_2$: $E_2 = \mathcal{L}^{-1}(\bar{E}_2)$

Nous avons :

$$\mathcal{L}^{-1}(\bar{E}_2) = \frac{\exp(\frac{P}{2})}{\alpha} \exp\left[-\frac{\theta}{\alpha}\right] \mathcal{L}^{-1}(\bar{H}) \quad \text{avec} \quad \bar{H} = \frac{\exp\left[-\sqrt{P(1-\alpha)} \sqrt{s + \frac{P}{4(1-\alpha)}} - \frac{1}{\alpha}\right]}{s}$$

Si nous posons :

$$h(\theta) = \mathcal{L}^{-1}(\bar{H})$$

$$g(\theta) = \mathcal{L}^{-1}(\bar{G}) \quad \text{avec} \quad \bar{G} = \exp\left[-\sqrt{P(1-\alpha)} \sqrt{s + \frac{P}{4(1-\alpha)}} - \frac{1}{\alpha}\right]$$

$$h(\theta) = \int_0^\theta g(\theta') d\theta' \quad \text{car} \quad h(0) = 0$$

D'après les tables d'images :

$$g(\theta) = \exp\left(\frac{\theta}{\alpha}\right) \cdot \exp\left[-\frac{P\theta}{4(1-\alpha)}\right] \cdot \frac{\sqrt{P(1-\alpha)}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\exp\left[-\frac{P(1-\alpha)}{4\theta}\right]}{\theta^{3/2}} \quad \text{d'où}$$

$$E_2(\theta) = \frac{\sqrt{P(1-\alpha)}}{2\alpha\sqrt{\pi}} \int_0^\theta \exp\left[-\frac{P(1-\alpha)}{4\theta'} \left(\frac{\theta'}{1-\alpha} - 1\right)^2\right] \cdot \frac{\exp\left[\frac{\theta' - \theta}{\alpha}\right]}{\theta'^{3/2}} d\theta' \quad (5)$$

ANNEXE IV.4

Courbe de distribution $\Lambda_1(\theta)$ du fluide pour le 1er modèle d'écoulement

IV.41 - Introduction

Nous connaissons :

$$E_1(\theta) = \frac{J^J}{\alpha \left(J - \frac{1-\alpha}{\alpha} \right)^J} \sum_{q=0}^{+\infty} \frac{\exp \left[-\frac{J\theta}{1-\alpha} \right] \cdot \left[\left(\frac{J}{1-\alpha} - \frac{1}{\alpha} \right) \theta \right]^{J+q}}{(J+q)!}$$

Nous voulons calculer :

$$F_1(\theta) = \int_0^\theta E_1(\theta') d\theta'$$

et :

$$\Lambda_1(\theta) = \frac{E_1(\theta)}{1 - F_1(\theta)}$$

IV.42 - Calcul de $F_1(\theta)$

Nous posons :

$$E = \sum_{q=0}^{+\infty} \frac{\exp \left[-\frac{J\theta}{1-\alpha} \right] \cdot \left[\frac{J}{1-\alpha} - \frac{1}{\alpha} \right]^q \cdot \theta^{J+q}}{(J+q)!}$$

$$E_1(\theta) = \frac{J^J}{\alpha(1-\alpha)^J} E$$

$$F = \int_0^\theta E d\theta' = \int_0^\theta \left[\sum_{q=0}^{+\infty} \frac{\left[\frac{J}{1-\alpha} - \frac{1}{\alpha} \right]^q \cdot \exp \left[-\frac{J\theta'}{1-\alpha} \right] \cdot \theta'^{J+q}}{(J+q)!} \right] d\theta'$$

$$F(\theta) = \sum_{q=0}^{+\infty} \int_0^\theta \frac{\left[\frac{J}{1-\alpha} - \frac{1}{\alpha} \right]^q \cdot \exp\left[-\frac{J\theta'}{1-\alpha}\right] \cdot \theta'^{J+q}}{(J+q)!} d\theta'$$

Si nous posons :

$$I_q = \int_0^\theta \frac{\left[\frac{J}{1-\alpha} - \frac{1}{\alpha} \right]^q \cdot \exp\left[-\frac{J\theta'}{1-\alpha}\right] \cdot \theta'^{J+q}}{(J+q)!} d\theta'$$

En intégrant I_q par parties, nous obtenons :

$$\begin{aligned} I_q = & - \exp\left[-\frac{J\theta}{1-\alpha}\right] \cdot \left[\frac{J}{1-\alpha} - \frac{1}{\alpha} \right]^q \left[\frac{\theta^{J+q}}{(J+q)!} \cdot \frac{(1-\alpha)}{J} + \frac{\theta^{J+q-1}}{(J+q-1)!} \cdot \frac{(1-\alpha)^2}{J^2} + \dots \right. \\ & \left. \dots + \frac{\theta^{J+1}}{(J+1)!} \cdot \frac{(1-\alpha)^q}{J^q} \right] + \left[\frac{J}{1-\alpha} - \frac{1}{\alpha} \right]^q \cdot \frac{(1-\alpha)^q}{J^q} \cdot I_0 \end{aligned}$$

donc pour $q \geq 1$

$$\begin{aligned} I_q = & - \exp\left[-\frac{J\theta}{1-\alpha}\right] \cdot \left[J - \frac{1-\alpha}{\alpha} \right]^q \cdot \frac{(1-\alpha)^{J+1}}{J^q} \sum_{k=1}^q \left[\frac{\theta}{1-\alpha} \right]^{J+k} \cdot \frac{J^{k-1}}{(J+k)!} + \frac{\left[J - \frac{1-\alpha}{\alpha} \right]^q}{J^q} I_0 \\ F = & \sum_{q=0}^{+\infty} I_q = \sum_{q=1}^{+\infty} \sum_{k=1}^q - \exp\left[-\frac{J\theta}{1-\alpha}\right] \cdot \left[J - \frac{1-\alpha}{\alpha} \right]^q \cdot \frac{(1-\alpha)^{J+1}}{J^q} \cdot \left[\frac{\theta}{1-\alpha} \right]^{J+k} \cdot \\ & \frac{J^{k-1}}{(J+k)!} + I_0 \sum_{q=0}^{+\infty} \left[\frac{J - \frac{1-\alpha}{\alpha}}{J} \right]^q \end{aligned}$$

Précisons la valeur de I_0 :

$$I_0 = \int_0^\theta \exp\left[-\frac{J\theta'}{1-\alpha}\right] \frac{\theta'^J}{(J)!} d\theta'$$

En intégrant I_0 par parties, nous obtenons :

$$I_0 = \frac{(1-\alpha)^{J+1}}{J^{J+1}} - \exp\left[-\frac{J\theta}{1-\alpha}\right] \frac{(1-\alpha)^{J+1}}{J^{J+1}} \sum_{h=0}^J \frac{1}{h!} \left[\frac{\theta J}{1-\alpha} \right]^h$$

$\sum_{q=0}^{+\infty} \left[\frac{J - \frac{1-\alpha}{\alpha}}{J} \right]^q$ est la somme d'une série géométrique dont

la raison $\frac{J - \frac{1-\alpha}{\alpha}}{J}$ est inférieure à 1 d'où :

$$\sum_{q=0}^{+\infty} \left[\frac{J - \frac{1-\alpha}{\alpha}}{J} \right]^q = \frac{1}{1 - \frac{J - \frac{1-\alpha}{\alpha}}{J}} = \frac{J\alpha}{1-\alpha} \quad \text{d'où}$$

$$F = \sum_{q=1}^{+\infty} \sum_{k=1}^q - \exp \left[-\frac{J\theta}{1-\alpha} \right] \cdot \left[J - \frac{1-\alpha}{\alpha} \right]^q \cdot \frac{(1-\alpha)^{J+1}}{J^q} \cdot \left[\frac{\theta}{1-\alpha} \right]^{J+k} \cdot \frac{J^{k-1}}{(J+k)!} \\ + \frac{J\alpha}{1-\alpha} \left[\frac{(1-\alpha)^{J+1}}{J^{J+1}} - \exp \left[-\frac{J\theta}{1-\alpha} \right] \frac{(1-\alpha)^{J+1}}{J^{J+1}} \sum_{h=0}^J \frac{1}{h!} \left[\frac{\theta J}{1-\alpha} \right]^h \right]$$

d'où :

$$F_1(\theta) = \frac{J^J}{\alpha(1-\alpha)^J} F(\theta) = 1 - \left[\exp \left[-\frac{J\theta}{1-\alpha} \right] \sum_{h=0}^J \frac{1}{h!} \left[\frac{\theta J}{1-\alpha} \right]^h \right. \\ \left. + \frac{1-\alpha}{\alpha} J^J \sum_{q=1}^{+\infty} \sum_{k=1}^q \exp \left[-\frac{J\theta}{1-\alpha} \right] \cdot \left[\frac{J - \frac{1-\alpha}{\alpha}}{J} \right]^q \cdot \left[\frac{\theta}{1-\alpha} \right]^{J+k} \cdot \frac{J^{k-1}}{(J+k)!} \right]$$

IV.43 - Expression analytique de $\Lambda_1(\theta)$

Nous avons :

$$\Lambda_1(\theta) = \frac{J^J \sum_{q=0}^{+\infty} \frac{\exp \left[-\frac{J\theta}{1-\alpha} \right] \cdot \left[\left(\frac{J}{1-\alpha} - \frac{1}{\alpha} \right) \theta \right]^{J+q}}{\alpha \left[J - \frac{1-\alpha}{\alpha} \right]^J (J+q)!}}{\exp \left[\frac{-J\theta}{1-\alpha} \right] \sum_{h=0}^J \frac{1}{h!} \left[\frac{\theta J}{1-\alpha} \right]^h + \frac{1-\alpha}{\alpha} J^J \sum_{q=1}^{+\infty} \sum_{k=1}^q \exp \left[\frac{-J\theta}{1-\alpha} \right] \cdot \left[\frac{J - \frac{1-\alpha}{\alpha}}{J} \right]^q \cdot \left[\frac{\theta}{1-\alpha} \right]^{J+k} \cdot \frac{J^{k-1}}{(J+k)!}} \quad (1)$$

Nous déterminons numériquement $\Lambda(\theta)$ en programmant sur l'ordinateur IBM 1130, la relation (1) (Organigramme IV.2).

IV.44 - Limite de $\Lambda_1(\theta)$ lorsque θ devient grand

Nous pourrions calculer la limite à partir de son expression analytique. Elle peut être atteinte plus simplement en revenant à la définition de $\Lambda_1(\theta)$ et en tenant compte du résultat établi en annexe IV.2.

Pour les grandes valeurs de θ , $E_1(\theta)$ est équivalent à $A \exp\left[-\frac{\theta}{\alpha}\right]$ donc :

$$\Lambda_1(\theta) = \frac{E_1(\theta)}{1 - \int_0^\theta E_1(\theta') d\theta'} = \frac{E_1(\theta)}{\int_\theta^{+\infty} E_1(\theta') d\theta'} \quad \text{est équivalent à}$$

$$\frac{A \exp\left[-\frac{\theta}{\alpha}\right]}{\int_\theta^{+\infty} A \exp\left[-\frac{\theta'}{\alpha}\right] d\theta'} = \frac{1}{\alpha}$$

$\Lambda_1(\theta) = \frac{1}{\alpha}$ lorsque θ devient grand. Il en résulte qu'en temps réel,

$$\Lambda_1(t) = \frac{1}{\tau} \Lambda_1(\theta) \longrightarrow \frac{1}{\tau_P} \quad \text{lorsque } t \text{ devient grand.}$$

ANNEXE IV.5

DTSE du fluide dans un réacteur à garnissage illimité

IV.51 - Le réacteur à garnissage d'étude (Figure A IV.5.1)

Le réacteur à garnissage étudié est le réacteur expérimental du Chapitre III où l'ensemble, cellules de mesure - tube de conversion totale, est remplacé par un tube cylindrique en acier inoxydable, de 200 mm de long, dont le diamètre est identique à celui des deux tubes constituant le réacteur (Chapitre III.222).

La jonction du tube avec le réacteur est réalisée à l'aide d'un raccord en chlorure de polyvinyle permettant le passage de la sonde conductimétrique 5 identique aux sondes 1 et 2.

Nous remplissons le nouveau tube de billes de verre identiques à celles du réacteur à garnissage, donc de diamètre moyen égal à 3,05 mm.

Le réacteur à garnissage illimité considéré, est la partie du réacteur expérimental comprise entre les sondes conductimétriques 2 et 5, distantes de 62,8 cm.

La sonde conductimétrique 5 étant surmontée de 20 cm de garnissage, soit 60 billes, nous pouvons considérer le réacteur comme illimité au delà de la sonde 5 [16]. Nous supposons le régime d'écoulement établi au niveau de la sonde 2, située à 21,5 cm du prémélangeur. Une étude annexe, réalisée à l'heure actuelle au Laboratoire par LOMBARDO [26], nous permettra de vérifier s'il en est bien ainsi.

IV.52 - DTSE du fluide dans le réacteur expérimental

Le réacteur étudié étant celui du Chapitre III, avec une plus grande hauteur de garnissage, nous interprétons les CDTSE du fluide données par les sondes 2 et 5 comme celles d'un réacteur où l'écoulement peut être représenté par les deux modèles d'écoulement introduits au Chapitre IV.

Si α_2 , J_2 , P_2 , α_5 , J_5 , P_5 désignent les paramètres des modèles, évalués à partir des CDTSE relatives aux sondes conductimétriques 2 et 5, d'après ARIS [14], nous pouvons interpréter les DTSE du fluide dans le réacteur illimité comme celles d'un réacteur qui, du point de vue hydrodynamique, est équivalent :

- à une cascade de $J_5 - J_2$ réacteurs parfaitement agités,

- ou à un réacteur du type diffusionnel à dispersion axiale avec un critère de PECLLET égal à $P_5 - P_2$.

Les paramètres des deux modèles d'écoulement sont effectivement égaux à $J_5 - J_2$ et $P_5 - P_2$ car, pour un même débit du fluide principal, le prémélangeur évalué à partir des CDTSE relatives aux sondes conductimétriques 2 et 5, est identique :

$$\tau_{P2} \# \tau_{P5}$$

Les paramètres α , J , P des CDTSE sont atteints par optimisation directe et par la 1ère méthode de détermination. Les deux paramètres J et P sont définis séparément par les deux méthodes de détermination.

IV.53 - Résultats expérimentaux. Discussion. Conclusion

Les DTSE du fluide sont déterminées pour différents débits allant de 0,814 à 7,741 cm³/s et les paramètres évalués à partir des CDTSE sont reportés dans le tableau 1 :

Tableau 1

Q cm ³ /s	J_{S2}	J_{S5}	J_{O2}	J_{O5}	P_{S2}	P_{S5}	P_{O2}	P_{O5}	$J_{S5}-J_{S2}$	$P_{S5}-P_{S2}$	$J_{O5}-J_{O2}$	$P_{O5}-P_{O2}$
0,814	28,6	85,1	30,0	82,9	61,0	168			56,5	107	52,9	
1,722	28,3	78,4	29,3	73,2	55,0	149	55,0	149	50,1	94,0	43,9	94,0
2,681	25,5	76,7	27,8	72,8	56,0	147			51,2	91,0	45,0	
2,932	25,0	74,6	25,0	70,8	44,0	142			49,6	98,0	45,8	
2,932	26,5	76,0	25,2	75,9	47,5	152			49,5	104	50,7	
3,882	22,9	74,0	23,4	73,4	43,0	147			51,1	104	50,0	
5,728	26,4	74,2	24,8	73,3	53,0	150			48,7	97,0	48,5	
6,857	26,3	72,4	26,6	70,3	51,0	140			46,1	89,0	43,7	
7,741	25,3	74,7	25,6	70,0	47,5	140			49,4	92,5	44,4	

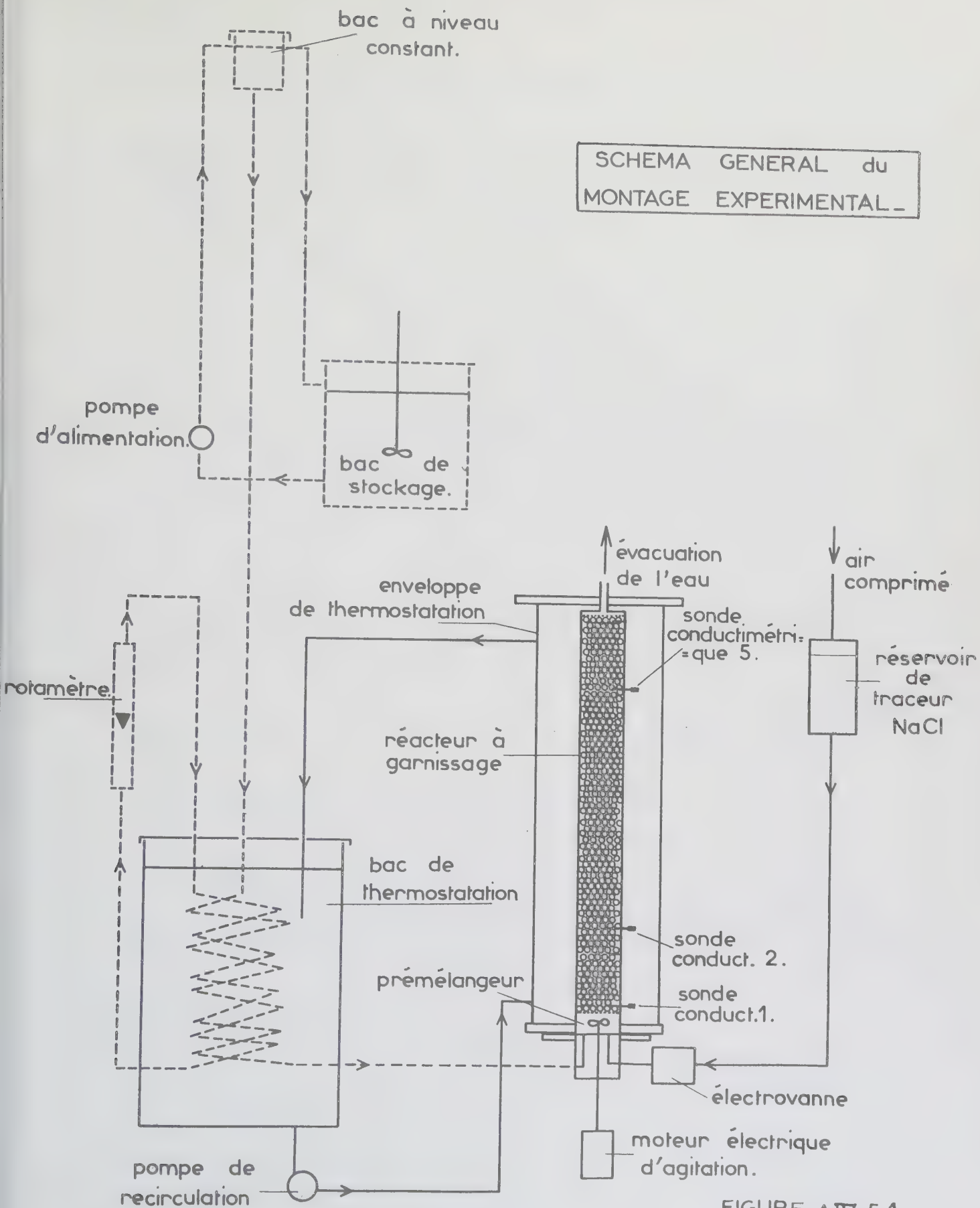


FIGURE AIX.5.1

IV.531 - Equivalence des deux modèles d'écoulement au point de vue DTS

Les DTSE du fluide dans le réacteur peuvent être interprétées comme celles d'un réacteur dans lequel l'écoulement est l'un quelconque des deux écoulements considérés. Le critère de PECLET axial du réacteur où l'écoulement est diffusionnel à dispersion axiale, est sensiblement égal à 2 J.

En effet :

$$(J_5 - J_2) \text{ moyen} = 48,7 \pm 1,5$$

$$\text{et : } \frac{1}{2} (P_{S5} - P_{S2}) \text{ moyen} = 48,7$$

IV.532 - Variation du critère de PECLET axial en fonction du débit du fluide principal

Nous avons comparé les valeurs expérimentales du critère de PECLET ramené à la particule (critère de BODENSTEIN),

$$Bo = \frac{(P_5 - P_2)}{628} \cdot 3,05$$

avec celles déterminées par [6], [7], [8], [12], [17], [27]. Ces auteurs ont également utilisé le modèle d'écoulement diffusionnel à dispersion axiale pour interpréter les DTSE du fluide dans un réacteur à garnissage parcouru par un liquide homogène (Figure A IV.5.2).

Dans le domaine des débits étudiés, le critère de BODENSTEIN est constant et voisin de 0,47. Cette valeur est compatible avec celles définies par les auteurs précités.

IV.54 - Porosité du réacteur à garnissage illimité

Nous l'avons déterminé par deux méthodes :

IV.541 - A partir des CDTSE du fluide

Pour chacun des débits du fluide principal, les CDTSE permettent le calcul du temps de passage du fluide dans le réacteur illimité. En effet :

$$\tau_{2-5} = \mu_{15} - \mu_{12}$$

d'où la porosité :

$$\epsilon = \frac{Q \cdot \tau_{2-5}}{V}$$

$$\frac{Ud}{D} = Bo$$

COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX AVEC CEUX DE
DIFFERENTS AUTEURS.

$$Bo = f(Re)$$



- ① --- JACQUES et VERMEULEN
- ② — MILLER et KING
- ③ • KRAMERS et ALBERDA
- ④ --- EBACH et WHITE
- ⑤ -x- CAIRNS et PRAUSNITZ (d=3,2 mn. D=4 in)
- ⑥ -+- CARBERRY et BRETTON
- o Résultats expérimentaux.

FIGURE A IV. 5.2

$$Re = \frac{Ud}{\nu}$$

Les différentes valeurs de ϵ , ainsi définies, sont reportées dans le tableau 2 :

Tableau 2

Q en cm ³ /s	τ_{2-5} en s	V en cm ³	ϵ
0,814	632,4	1218	0,423
1,722	299,7	1218	0,424
2,681	185,5	1218	0,408
2,932	171,0	1218	0,412
2,932	172,0	1218	0,414
3,882	130,3	1218	0,415
5,728	87,8	1218	0,413
6,857	75,2	1218	0,423
7,741	64,7	1218	0,411

La valeur moyenne de la porosité du réacteur est :

$$\epsilon = 0,416 \pm 0,06$$

IV.542 - Mesure directe de la porosité

Une masse connue de billes homogènes occupe un volume de réacteur en fût vide V_V . La détermination de la masse spécifique des billes ($\rho_{\text{expérimental}} = 2,525 \pm 0,005 \text{ g/cm}^3$) permet le calcul du volume occupé par les billes V_b d'où :

$$\epsilon = 1 - \frac{V_b}{V_V}$$

Nous avons trouvé :

$$\epsilon = 0,410 \pm 0,003$$

IV.543 - Discussion et conclusion

Les deux méthodes conduisent à des valeurs voisines de la porosité. Les deux valeurs, supérieures aux valeurs admises pour un empilement désordonné de grains sphériques, $0,365 < \epsilon < 0,400$ [28], peuvent être expliquées, la porosité étant plus grande au voisinage de la paroi.

BEN AIM, LE GOFF [29] chiffrent l'influence d'une paroi sur la porosité globale ; les relations proposées nous conduisent à une porosité moyenne au sein du garnissage de 0,394.

L'empilement du garnissage assez lâche est compatible avec l'écoulement ascendant du fluide principal.

Les DTSE du fluide dans un réacteur permettent donc une mesure précise de la porosité globale du réacteur.

IV.55 - Variation de la dispersion apparente en fonction de la hauteur du garnissage

Comparons les valeurs moyennes des critères de PECLET, évalués à partir des CDTSE du fluide, relatives aux sondes conductimétriques 2 et 5.

$(P_{S2})_{\text{moyen}} = 51$ pour une hauteur de garnissage voisine de 21,5 cm.

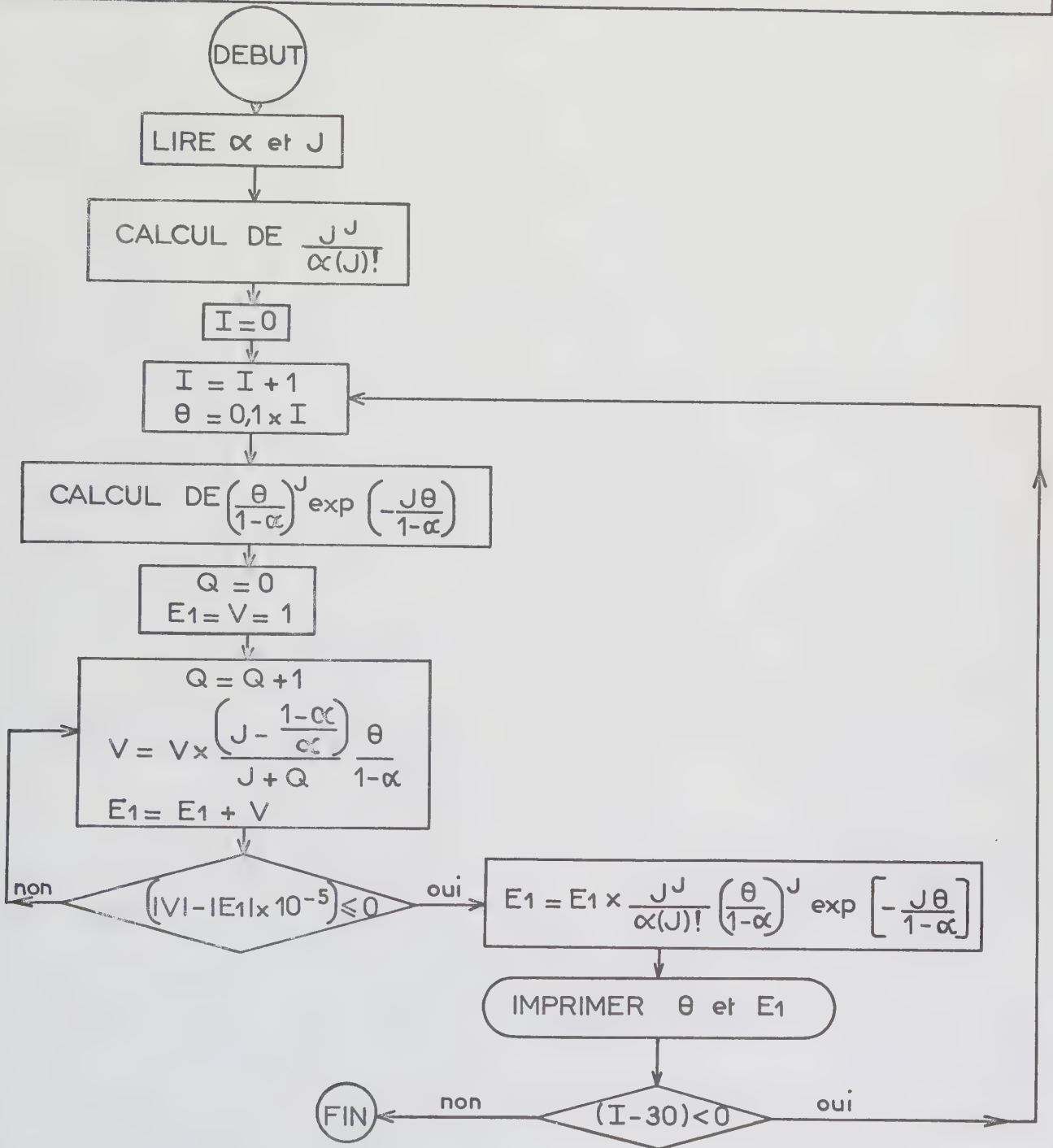
$(P_{S5})_{\text{moyen}} = 148$ pour une hauteur de garnissage voisine de 84,3 cm.

La hauteur du garnissage au niveau de la sonde 5 est sensiblement quatre fois celle au niveau de la sonde 2 ; si la dispersion apparente dans le réacteur est constante, nous devrions donc avoir :

$$P_{S5} \approx 4 P_{S2}$$

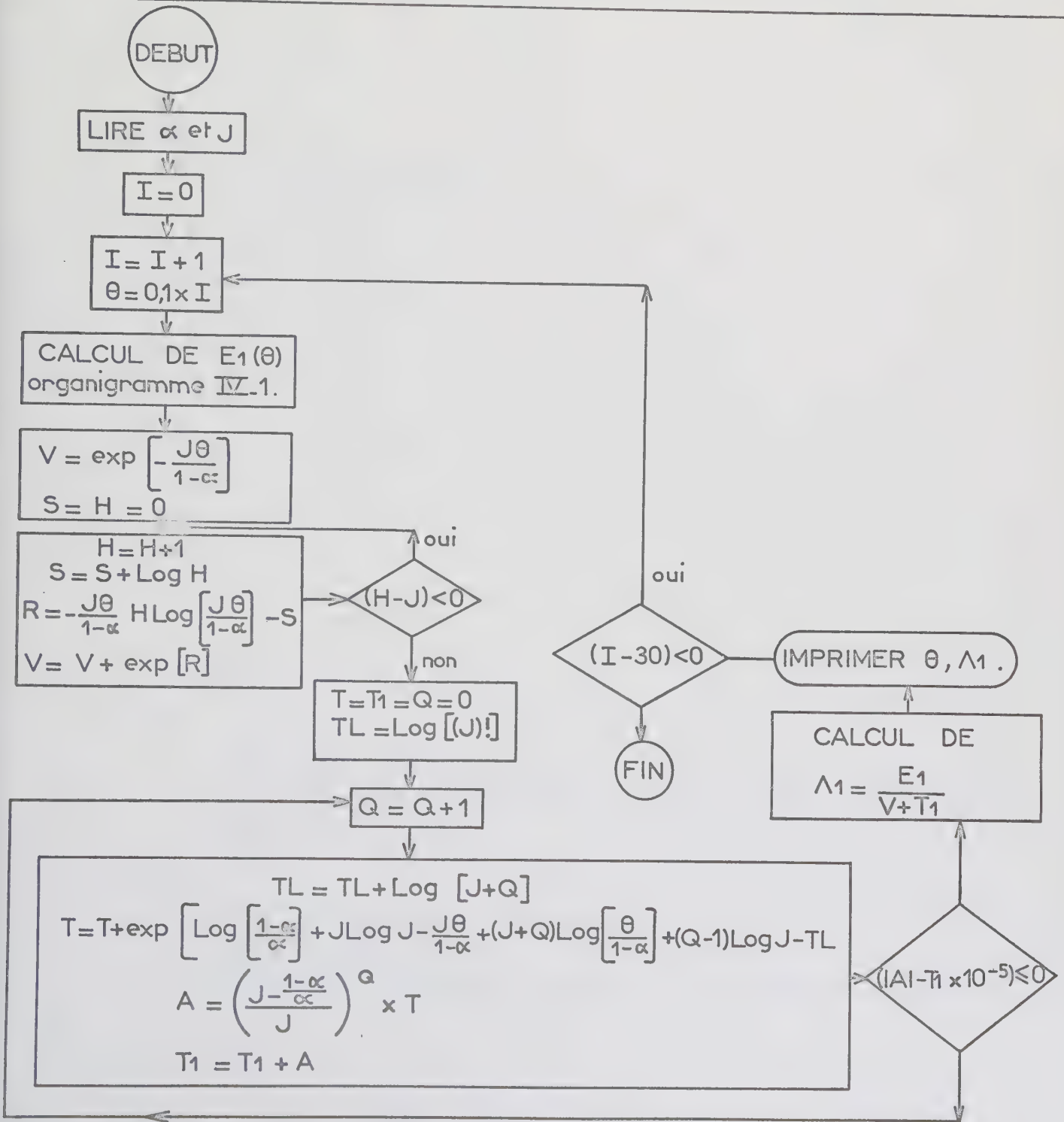
Expérimentalement, $P_{S5} \approx 3 P_{S2}$. L'écart observé peut être dû à la présence du prémélangeur dont l'influence sur la mise en régime de l'écoulement est plus grande au niveau de la sonde 2 qu'à celui de la sonde 5. La dispersion apparente peut en outre augmenter avec la hauteur du garnissage. L'étude réalisée par LOMBARDO [26] permettra de préciser ces hypothèses.

$$\text{CALCUL DE } E1(\theta) = \frac{J^J}{\alpha \left(J - \frac{1-\alpha}{\alpha}\right)^J} \sum_{q=0}^{+\infty} \exp \left[-\frac{J\theta}{1-\alpha} \right] \times \left[\left(\frac{J}{1-\alpha} - \frac{1}{\alpha} \right) \theta \right]^{J+q}$$



ORGANIGRAMME IV-2.

CALCUL DE $\Lambda_1(\theta) = \frac{E_1(\theta)}{\exp\left(-\frac{J\theta}{1-\alpha}\right) \sum_{h=1}^J \frac{1}{h!} \left(\frac{\theta}{1-\alpha}\right)^h + \left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right) J^J \exp\left[-\frac{J\theta}{1-\alpha}\right] \sum_{q=1}^{+\infty} \sum_{k=1}^q \left(\frac{J-\frac{1-\alpha}{\alpha}}{J}\right)^q \left(\frac{\theta}{1-\alpha}\right)^{J+k} \frac{J^{k-1}}{(J+k)!}}$



PROGRAMME DE CALCUL IV.1

$$\text{Calcul de } E_2(\theta) = \frac{\sqrt{P}\sqrt{1-\alpha}}{2\alpha\sqrt{\pi}} \int_0^\theta \exp \left[-\frac{P(1-\alpha)}{4\theta'} \left(\frac{\theta'}{1-\alpha} - 1 \right)^2 \right] \cdot \frac{\exp \left[\frac{\theta' - \theta}{\alpha} \right]}{\theta'^{3/2}} d\theta'$$

/// JOB T

/// FOR

FUNCTION CRTCH (A,B,N,F)

H = 3,1415927/(2*N+2)

A1 = (B+A)/2

B1 = (B-A)/2

S = 0

K = (N+1)/2

DO2 I = 1,K

TI = (2*I-1)*H

XI = B1 * COS(TI)

SI = 0.5

DO6 J = 2,N,2

AJ = J

6 S1 = S1 + COS(J*TI)/(1-AJ*AJ)

2 S = S + S1 *(F(A1 + XI) + F(A1 - XI))

M = N/2

IF(2 * M - N)3,4,3

4 S1 = 0,5

DO5 J = 1,M

5 S1 = S1 + COS(J*3,1415927)/(1 - 4.*J*J)

S = S + S1*F(A1)

3 CRTCH = S*2*(B-A)/(N+1)

RETURN

END

/// FOR

FUNCTION EZF(TETAP)

COMMON TETA,P,ALPHA

EZF = EXP((TETAP-TETA)/ALPHA-P*(1.-ALPHA)*(TETAP/(1.-ALPHA)-1.))**2/(

1 4.+TETAP))/(TETAP**(3./2.))

RETURN

END

/// FOR

EXTERNAL EZF

COMMON TETA,P,ALPHA

READ(2,1)ALPHA,P

1 FORMAT(///,10X,'CALCUL DE E2(TETA)',//, 'ALPHA = ',E13.6,/, 'P = ',E13

1.6,//)

```
DO3 I = 1,30
TETA = I*0.1
E2 = SQRT(P*(1.-ALPHA)/3.1415927)/(2.*ALPHA)*CRTCH(0.1,TETA,50,EZF)
3 WRITE(3,4)TETA,E2
4 FORMAT('TETA = ',E13.6,4X,'E2 = ',E13.6)
CALL EXIT
END
```

Références du Chapitre IV et de ses annexes.

- [1] DANCKWERTS, P.V., Chem. Eng. Sci. 2, p. 1 (1953)
- [2] DANCKWERTS, P.V., Ind. Chemist. 7, p. 116 (1954)
- [3] LEVENSPIEL, O., Chemical Reaction Engineering, Wiley, New York (1962)
- [4] NAOR, P. et SHINNAR, R., I&EC Fundamentals, 2, p. 278 (1963)
- [5] LEVENSPIEL, O. et BISCHOFF, K.B., Adv. in Chem. Engng, 4, p. 95 (1963)
- [6] CARBERRY, J.J. et BRETTON, R.H., A.I.Ch.E. Journal, 4, p. 367 (1958)
- [7] EBACH, E.A. et WHITE, R.R., A.I.Ch.E. Journal, 4, p. 161 (1958)
- [8] CAIRNS, E.J. et PRAUSNITZ, J.M., Chem. Eng. Sci., 12, p. 20 (1960)
- [9] JACQUES, G.L. et VERMEULEN, T., Univ. California Radiation Lab. Rept., p. 8029 (1957)
- [10] HARSHBARGER, B.B., M. Sc. Thesis, Ohio State University (1962)
- [11] CONSTANTINIDES, A., M. Sc. Thesis, Ohio State University (1964)
- [12] KRAMERS, H. et ALBERDA, G., Chem. Eng. Sci., 2, p. 173 (1953)
- [13] LILES, A.W. et GEANKOPLIS, C.J., A.I.Ch.E. Journal, 6, p. 591 (1960)
- [14] ARIS, R., Chem. Eng. Sci., 9, p. 266 (1959)
- [15] BISCHOFF, K.B., Chem. Eng. Sci., 12, p. 69 (1960)
- [16] BISCHOFF, K.B. et LEVENSPIEL, O., Chem. Eng. Sci., 17, p. 245, 257 (1962)
- [17] MILLER, S.F. et KING, C.J., A.I.Ch.E. Journal, 12, p. 767 (1966)

- [18] VAN DER LAAN, E.T., Chem. Eng. Sci., 7, p. 187 (1958)
- [19] LEVENSPIEL, O. et SMITH, W.K., Chem. Eng. Sci., 6, p. 227 (1957)
- [20] HAM, A. et COE, H.S., Chem. Met. Eng., 19, p. 663 (1918)
- [21] MAC MULLIN, R.B. et WEBER, M., Trans. Am. Inst. Chem. Engrs,
31, p. 409 (1935)
- [22] MAC MULLIN, R.B. et WEBER, M., Chem. Met. Eng., 42, p. 254 (1935)
- [23] MASON, D. et PIRET, E.L., Ind. Eng. Chem., 42, p. 817 (1950)
- [24] TRAMBOUZE, P.J., Rev. Inst. Fran. Pétrole Ann. Combust. Liquides
15, p. 1948 (1960)
- [25] RAINES, G.E. et CORRIGAN, T.E., C.E.P. Symp. Series, 72, p. 90
(1967)
- [26] LOMBARDO, J.C., Etude en cours, Lab. de Génie Chimique E.N.S.I.C.
Nancy
- [27] JACQUES, G.L., HENNICO, A., MOON, J.S. et VERMEULEN, T.,
Lawrence Radiation Lab. Rept. UCRL. 10 696 (1963)
- [28] LE GOFF, P., Mécanique des milieux poreux et dispersés,
Chapitre 1, p. 5
- [29] BEN AIM, R. et LE GOFF, P., Powder Technol., 1, p. 281 (1967-
1968)

Abréviations et notations du Chapitre IV et de ses annexes.

Abréviations

DTS	: distribution des temps de séjour.
DTSE	: distribution expérimentale des temps de séjour.
CDTS	: courbe de distribution des temps de séjour.
CDTSE	: courbe de distribution expérimentale des temps de séjour.

Notations

t	: temps réel en s.
τ	: temps de passage du fluide dans le réacteur expérimental en s.
τ_P	: temps de passage du fluide dans le prémélangeur du modèle d'écoulement en s.
τ_R	: temps de passage du fluide dans la cascade de réacteurs parfaitement agités ou dans le réacteur diffusionnel équivalent en s.
τ	$= \tau_P + \tau_R$
Q	: débit du fluide dans le réacteur expérimental en cm^3/s .
V	: volume du réacteur expérimental en cm^3 : $V = Q\tau$.
V_P	: volume du prémélangeur du modèle d'écoulement en cm^3 .
V_R	: volume de la cascade de réacteurs parfaitement agités ou du réacteur diffusionnel équivalent en cm^3 .
V	$= V_P + V_R$

- V_V : volume du réacteur en fût vide en cm^3 .
 V_b : volume occupé par les billes de verre en cm^3 .
 θ : temps réduit : $\theta = \frac{t}{\tau}$
 $C(t)$: DTSE en temps réel.
 $E(t)$: DTSE normée en temps réel.
 $E(\theta)$: DTSE normée en temps réduit.
 $\Lambda(t)$: fonction de distribution intensité en temps réel.
 $\Lambda(\theta)$: fonction de distribution intensité en temps réduit.
 t_S : abscisse du sommet de la CDTSE normée en temps réel en s.
 θ_S : abscisse du sommet de la CDTSE normée en temps réduit :

$$\theta_S = \frac{t_S}{\tau}$$

 $\mu_1(t)$: moment d'ordre 1 par rapport à l'origine des temps de la CDTSE normée en temps réel en s.
 $\mu_1(\theta)$: moment d'ordre 1 par rapport à l'origine des temps de la CDTSE normée en temps réduit.
 $\sigma^2(t)$: écart-type de la DTSE normée en temps réel en s^2 .
 $\sigma^2(\theta)$: écart-type de la DTSE normée en temps réduit.
 $m(t)$: pente de la tangente d'inflexion de la courbe de distribution intensité en temps réel en s^{-2} .
 d_p : diamètre des billes de verre du garnissage en cm.
 u : vitesse axiale du fluide dans le réacteur en cm/s .
 L : longueur du réacteur diffusionnel à dispersion axiale en cm.
 D : diffusivité axiale apparente du fluide dans le réacteur diffusionnel en cm^2/s .

P : critère de PECLET axial du réacteur diffusionnel : $P = \frac{uL}{D}$.

Bo : critère de BODENSTEIN : $Bo = \frac{u_d P}{D}$.

J : nombre de réacteurs parfaitement agités de la cascade.

α : rapport du volume du prémélangeur du modèle d'écoulement au volume total du réacteur :

$$\alpha = \frac{V_P}{V} = \frac{\tau_P}{\tau} .$$

P_S , J_S : valeurs de P et J atteintes par la 1ère méthode de détermination des paramètres des DTSE.

P_O , J_O : valeurs de P et J atteintes par optimisation directe des CDTSE normées.

ε : porosité du garnissage.

A étant une quelconque des grandeurs définies ci-dessus, A_i désigne la grandeur A relative aux CDTSE données par la sonde conductimétrique i ($i = 1, 2, 3, 4, 5$).

V

ETUDE D'UNE REACTION CHIMIQUE ISOTHERME, D'ORDRE 1, DANS LE REACTEUR EXPERIMENTAL

Plan

V.1 - LE CHOIX DE LA REACTION CHIMIQUE	p. V.1
V.2 - BASES THEORIQUES	p. V. 1
V.3 - LES EXPERIENCES DE CONVERSION CHIMIQUE D'ORDRE 1 DANS LE REACTEUR EXPERIMENTAL	p. V.1
V.4 - COMPARAISON DES VALEURS EXPERIMENTALES DE Y, AVEC LES VALEURS CALCULEES A PARTIR DES DEUX MODELES D'ECOULEMENT RENDANT COMPTE DES DTSE DU FLUIDE DANS LE REACTEUR	p. V.3
V.5 - CONCLUSIONS	p. V.5

Annexe V.1 : Rôle de l'ensemble cellule de mesure, tube de conversion dans les expériences de conversion chimique d'ordre 1

Annexe V.2 : Valeurs théoriques de Y, pour une réaction isotherme d'ordre 1, calculées à partir des deux modèles d'écoulement

Références du chapitre V et de ses annexes

Abréviations et notations du chapitre V et de ses annexes

V.1 - Le choix de la réaction chimique

HARSHBARGER [1] a étudié l'hydrolyse isotherme de l'anhydride acétique dans un réacteur à garnissage et les difficultés rencontrées nous ont amenés à envisager une autre hydrolyse : celle du chlorure de butyle tertiaire.

C'est une réaction d'ordre 1, considérée par de nombreux auteurs [2], [3], [4], [5], [6]. La constante de vitesse k de la réaction est fonction de la force ionique du milieu réactionnel.

L'hydrolyse du chlorure de butyle tertiaire est une substitution nucléophile dont la stoéchiométrie s'écrit :



V.2 - Bases théoriques

Lorsque la vitesse de la réaction est une fonction linéaire de la concentration, l'avancement de la réaction ne dépend que du temps pendant lequel la réaction s'est poursuivie.

Il en résulte que la connaissance de la DTSE du fluide dans le réacteur suffit à prévoir la conversion à la sortie de celui-ci, la constante de vitesse à la température de la réaction étant connue par ailleurs. Ainsi :

$$Y = \int_0^{+\infty} Y_{\text{RF}}(t) E(t) dt \quad (1)$$

HARSHBARGER [1] a vérifié expérimentalement qu'il en est bien ainsi. Cependant, ses expériences correspondent à des conversions de l'anhydride inférieures à 80 %. Le critère de Péclet du réacteur expérimental ($P_{\text{moyen}} = 25$) conduit, dans le domaine des conversions étudiées, à des valeurs théoriques de Y voisines de celles relatives à un écoulement du fluide du type piston.

Afin d'éviter cette difficulté, nous réalisons dans le réacteur expérimental des expériences de conversions supérieures à 70 %, correspondant au domaine où les valeurs théoriques de Y sont différentes de celles données par un écoulement piston.

V.3 - Les expériences de conversion chimique d'ordre 1 dans le réacteur expérimental

V.31 - Difficultés présentées par la réaction d'hydrolyse

La cinétique de la réaction est généralement déterminée

par les auteurs en introduisant le chlorure de butyle tertiaire dans l'eau, à l'état de vapeur [5]. En effet, le processus réactionnel comporte deux étapes lorsque nous mettons le chlorure, à l'état liquide :

- la première est la mise en émulsion du chlorure, très peu soluble dans l'eau.

- la deuxième est l'hydrolyse isotherme, du 1er ordre, du chlorure dissous.

Lorsque la 1ère étape est importante, S. VILLERMAUX, J. VILLERMAUX montrent, dans une étude récente [7], que la réaction d'hydrolyse reste globalement du 1er ordre apparent. Cependant, la constante de vitesse, pour une température donnée, diminue lorsque le phénomène d'émulsion augmente. Pour retrouver les constantes de vitesse déterminées par [2], [3], [4], [5], [6], il est nécessaire de réduire au maximum la première étape.

Dans ce but, nous introduisons dans le réacteur des concentrations de chlorure comprises entre 0,5 et 2,5 M/1000. La solubilité du chlorure est augmentée en utilisant pour l'hydrolyse, une solution eau-éthanol (à 13 % en poids en alcool) et une température de réaction, la plus élevée possible compte tenu des débits du fluide réactionnel, soit 25,05°C.

Dans ces conditions, la solubilité du chlorure est pratiquement instantanée et seule, la deuxième étape intervient dans le processus réactionnel.

V.32 - Détermination expérimentale de la constante de vitesse de la réaction

S. VILLERMAUX a évalué la constante de vitesse, en réacteur fermé, dans des conditions opératoires analogues à celles de nos expériences de conversion chimique.

Elle est égale à : $k = 1,16 \cdot 10^{-2} \text{s}^{-1}$ à 25,1°C soit $k = 1,15 \cdot 10^{-2} \text{s}^{-1}$ à 25,05°C.

V.33 - Préparation des réactifs

- le chlorure de butyle tertiaire est distillé et dilué au cours des expériences avec de l'éthanol absolu.

- le mélange eau-éthanol, à 13 % en poids en alcool, est obtenu en additionnant une masse adéquate d'éthanol 95 % à de l'eau permutée et dégazée sous vide.

V.34 - Principe et réalisation de la mesure expérimentale de la conversion du chlorure à la sortie du réacteur expérimental

V.341 - Principe de la mesure

L'hydrolyse du chlorure de butyle tertiaire conduit à de l'acide chlorhydrique totalement ionisé.

Les ions H^+ ainsi libérés sont décelés, à la sortie du réacteur, par conductimétrie à l'aide de la sonde conductimétrique 3.

Il est possible de connaître la concentration H^+ en valeur absolue, si nous déterminons au préalable, la variation linéaire de la conductance de la sonde 3 en fonction de la concentration en ions H^+ .

Le régime permanent étant établi dans le réacteur, la valeur de la conductance indiquée par la sonde conductimétrique 3 (1ère étape) et la loi de variation linéaire (2ème étape), permettent d'atteindre la concentration en ions H^+ à la sortie du réacteur. Cette dernière est égale à la concentration du chlorure ayant réagi dans le réacteur.

Il suffit alors de connaître la concentration du chlorure à l'entrée (3ème étape), pour calculer sa conversion à la sortie. En effet :

$$Y_{EXP} = \frac{\left[(CH_3)_3-C-Cl \right] \text{ à la sortie du réacteur}}{\left[(CH_3)_3-C-Cl \right] \text{ à l'entrée du réacteur}}$$

V.342 - Réalisation expérimentale

Le montage expérimental ou plus précisément l'ensemble, cellules de mesure - tube de conversion totale (chapitre III.223), permet de réaliser les trois étapes signalées ci-dessus.

Le rôle joué par l'ensemble est détaillé en annexe V.1. Pour chaque débit du fluide réactionnel, nous savons déterminer la valeur de la conversion à la sortie du réacteur, soit :

$$Y_{EXP} = \frac{\left[H^+ \right]_{total} - \left[H^+ \right]_{partiel}}{\left[H^+ \right]_{total}}$$

V.4 - Comparaison des valeurs expérimentales de Y avec les valeurs calculées à partir des deux modèles d'écoulement rendant compte des DTSE du fluide dans le réacteur

V.41 - Expressions analytiques des valeurs théoriques

Elles sont déterminées en annexe V.2.

Pour le 1er modèle théorique d'écoulement :

$$Y = Y_{PRE} \cdot Y_{CRPA} = \frac{1}{(1+k\tau_P) \left[1 + \frac{k(1-\alpha)\tau_P}{\alpha J} \right]^J}$$

Pour le 2ème modèle théorique d'écoulement :

$$Y = Y_{PRE} \cdot Y_{D-A} = \frac{\exp \left[\frac{P}{2}(1-B) \right]}{1+k\tau_P}$$

avec $B = \left[1 + \frac{4k(1-\alpha)\tau_P}{\alpha P} \right]^{1/2}$

V.42 - Comparaison de Y_{LXP} avec $Y_{PRE} \cdot Y_{CRPA}$ et $Y_{PRE} \cdot Y_{D-A}$

V.421 - Sur les figures V.1 et V.2, nous avons tracé respectivement les deux courbes théoriques $Y_{PRE} \cdot Y_{CRPA}$ et $Y_{PRE} \cdot Y_{D-A}$ en fonction du paramètre adimensionnel $A = k\tau$ où :

- k est la constante de vitesse de la réaction à 25,05°C trouvée par S. VILLERMAUX : $k = 1,15 \times 10^{-2} s^{-1}$

- τ est le temps de passage du fluide réactionnel dans le réacteur : $\tau = \tau_P + \tau_R$.

Les valeurs expérimentales sont situées de part et d'autre des courbes théoriques et l'accord paraît bon.

Si nous cherchons en outre, par optimisation directe sur les valeurs expérimentales de Y , la valeur de la constante de vitesse qui fournit pour les deux modèles d'écoulement, les valeurs les plus proches des expérimentales, nous avons :

- pour le 1er modèle $k = 1,14 \times 10^{-2} s^{-1}$
- pour le 2ème modèle $k = 1,15 \times 10^{-2} s^{-1}$

Les valeurs expérimentales de Y conduisent globalement à une valeur théorique de k , égale à celle trouvée expérimentalement.

$Y_{PRE} \cdot Y_{CRPA}$ et $Y_{PRE} \cdot Y_{D-A}$ sont deux fonctions monotones décroissantes du paramètre adimensionnel A . Si nous comparons les deux courbes théoriques, elles se superposent à mieux de 1 %. Nous vérifions ainsi que les deux modèles d'écoulement sont équivalents au point de vue DTS du fluide dans le réacteur, le critère de Péclet du réacteur diffusif étant le double du nombre de réacteurs parfaitement agités de la cascade.

V.422 - La dispersion des résultats expérimentaux est telle que l'ensemble des points expérimentaux est situé entre les cour-

COMPARAISON DE γ_{EXP} AVEC $\gamma_{PRE} \times \gamma_{CRPA}$

— Courbe théorique $\gamma_{PRE} \times \gamma_{CRPA} = f(A)$

x Points expérimentaux

| Incertitude estimée sur la détermination de γ_{EXP}

K = $K_{SV} = 1,15 \times 10^{-2} s^{-1}$

O Numéro de l'expérience.

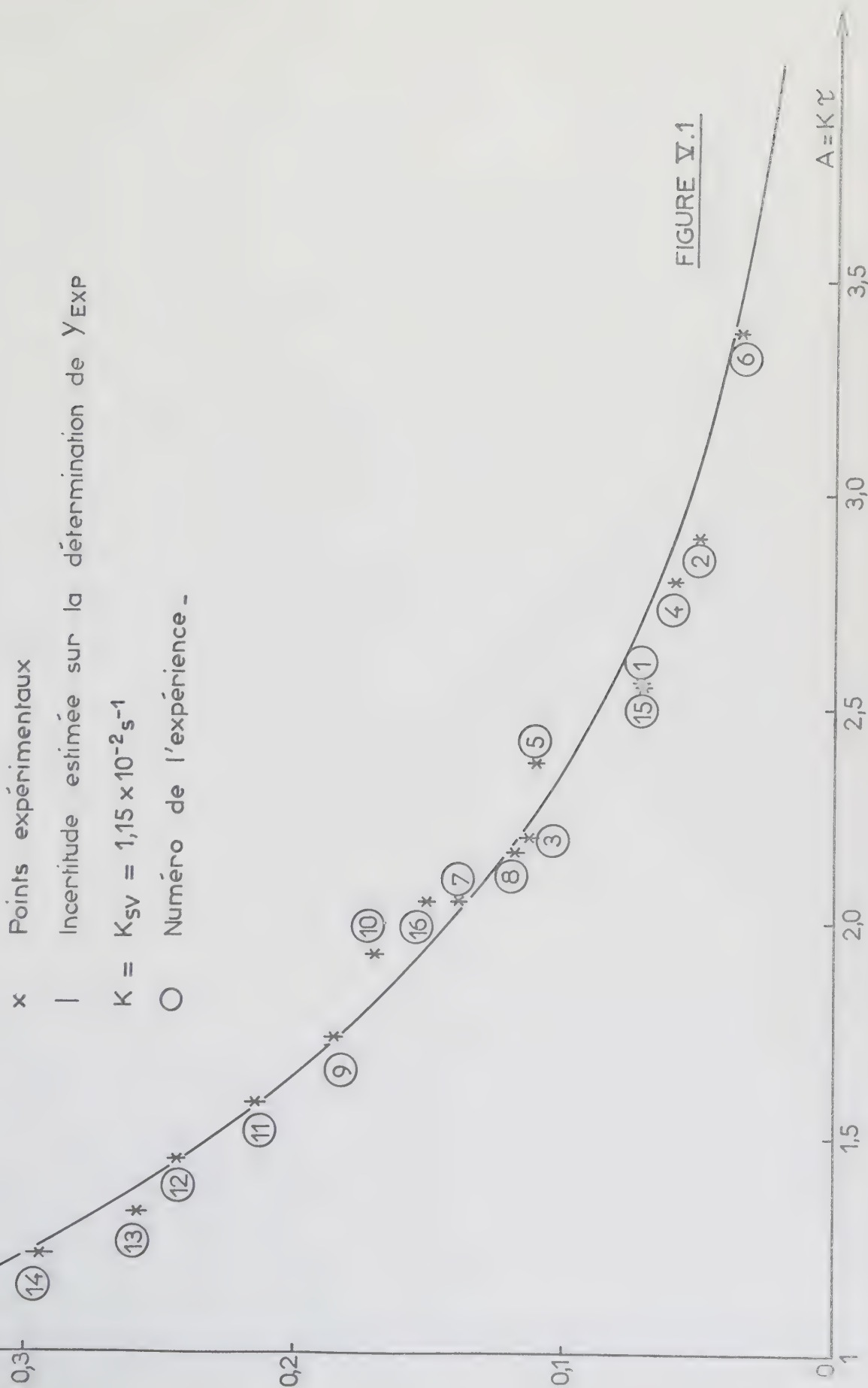


FIGURE V.1

COMPARAISON DE Y_{EXP} AVEC $Y_{PRE} \times Y_{D-A}$

— Courbe théorique $Y_{PRE} \times Y_{D-A} = f(A)$

x Points expérimentaux

| Incertitude estimée sur la détermination de Y_{EXP}

$K = K_{SV} = 1,15 \times 10^{-2} s^{-1}$

○ Numéro de l'expérience.

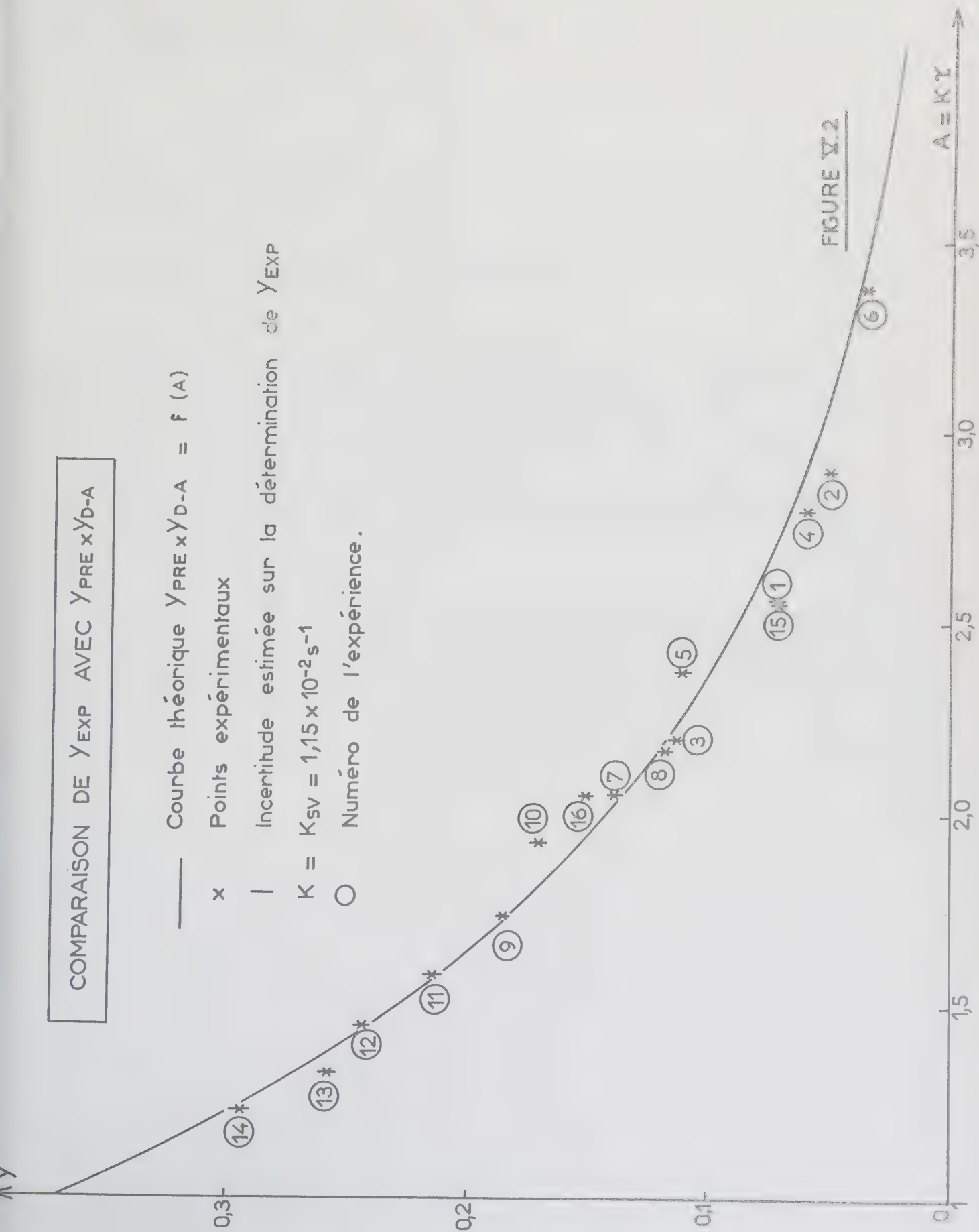


FIGURE 2.2

bes théoriques (figure V.3) $Y_{PRE} \cdot Y_{CRPA} = Y_{PRE} \cdot Y_{D-A} = f(\tau)$ relatives aux deux valeurs extrêmes de k :

$$k = 1,09 \times 10^{-2} s^{-1} \quad \text{et} \quad k = 1,21 \times 10^{-2} s^{-1}$$

Elle est donc de l'ordre de 5 %.

Sur la figure V.3, nous avons également tracé la courbe théorique $Y_{PIST} = f(\tau)$ relative à un écoulement piston du fluide dans le réacteur. La constante de vitesse est prise égale à $1,15 \times 10^{-2} s^{-1}$.

Même pour des conversions élevées (supérieures à 95 %), les valeurs correspondant à l'écoulement piston sont très voisines de celles données par les deux modèles d'écoulement.

La conversion pour une réaction d'ordre 1 ne dépend que du temps pendant lequel la réaction se poursuit. Pour les paramètres relatifs au réacteur expérimental, les modèles théoriques conduisent à des DTS peu dispersées autour du temps de séjour moyen (figure IV.14) voisin du temps de passage du fluide. Il est donc normal de trouver des écarts faibles entre les trois valeurs théoriques de la conversion.

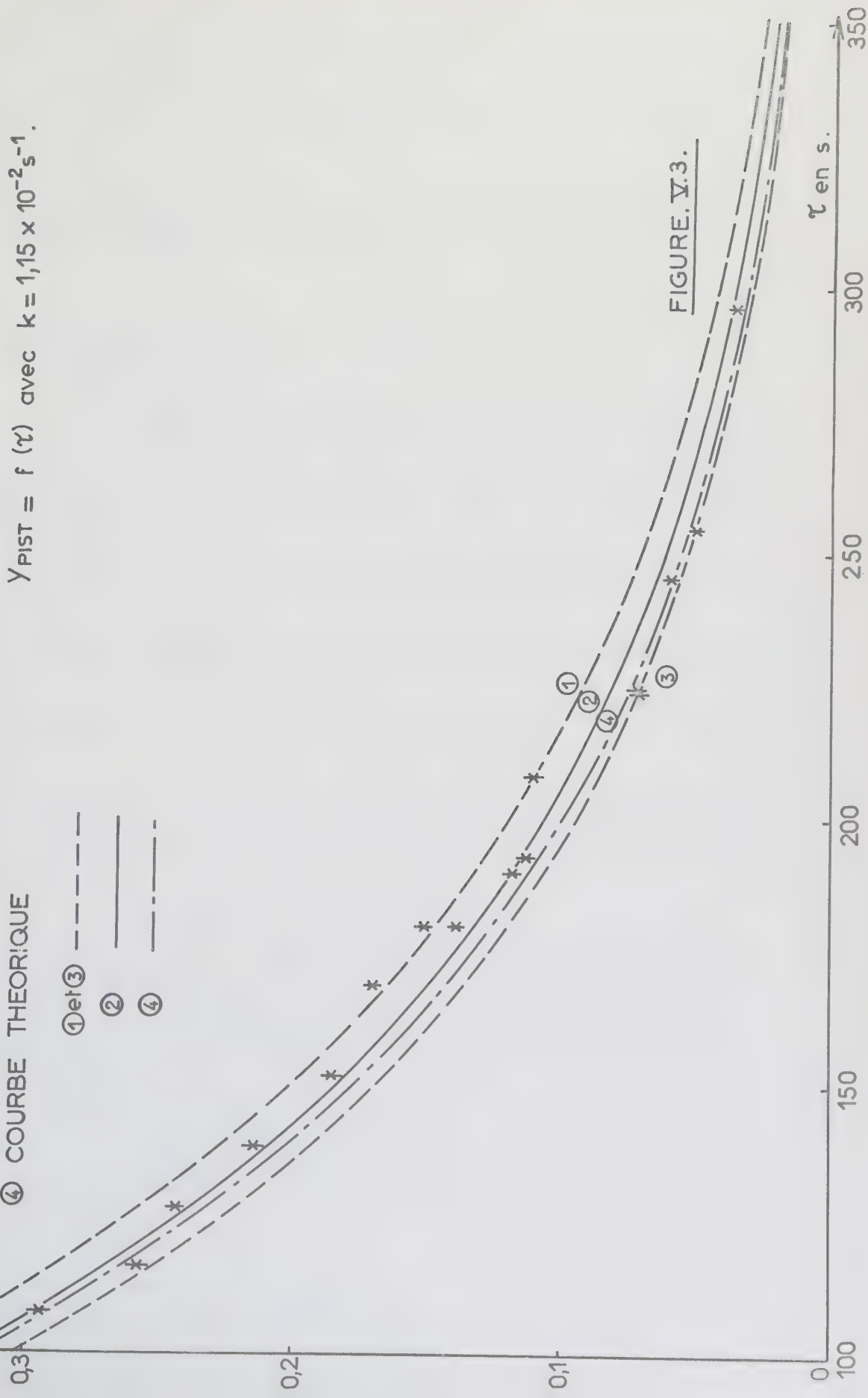
La figure V.3 montre cependant que les deux modèles d'écoulement représentent mieux, pour la constante de vitesse expérimentale, les valeurs de Y_{EXP} que l'écoulement piston.

V.5 - Conclusions

L'étude d'une réaction isotherme d'ordre 1 dans le réacteur expérimental, nous a confirmé que, dans ce cas, la connaissance des DTS du fluide permet celle de sa conversion à la sortie du réacteur. Il est bien entendu nécessaire de connaître, par ailleurs, la valeur de la constante de vitesse à la température de la réaction.

- ① COURBE THEORIQUE $Y_{PRE} \times Y_{CRPA} = Y_{PRE} \times Y_{D-A} = f(\tau)$ avec $k = 1,09 \times 10^{-2} s^{-1}$,
 ② COURBE THEORIQUE $Y_{PRE} \times Y_{CRPA} = Y_{PRE} \times Y_{D-A} = f(\tau)$ avec $k = 1,15 \times 10^{-2} s^{-1}$,
 ③ COURBE THEORIQUE $Y_{PRE} \times Y_{CRPA} = Y_{PRE} \times Y_{D-A} = f(\tau)$ avec $k = 1,21 \times 10^{-2} s^{-1}$,
 ④ COURBE THEORIQUE $Y_{PIST} = f(\tau)$ avec $k = 1,15 \times 10^{-2} s^{-1}$.

① et ③ ---
 ② —
 ④ - - -



Annexe V.1

ROLE DE L'ENSEMBLE "CELLULES DE MESURE-TUBE DE CONVERSION TOTALE" DANS LES EXPERIENCES DE CONVERSION CHIMIQUE D'ORDRE 1

V.11 - Le rôle théorique

V.111 - Rapport des constantes de cellules des sondes conductimétriques 3 et 4

Pour une même concentration en ions H^+ , il existe un rapport constant entre les conductances indiquées par les deux sondes conductimétriques.

Il est égal à celui des constantes de cellules ; il permet d'atteindre la conductance d'une sonde lorsque l'autre est connue.

V.112 - Rôle du tube de conversion totale et du serpentin de refroidissement

Envisageons une expérience de conversion où l'ester n'est pas totalement converti au niveau de la sonde 3.

Si le volume et la température du cylindre sont suffisants, le fluide réactionnel est totalement converti à sa sortie. Il est ramené à la température du bain de thermostatisation dans le serpentin et la conductance indiquée par la sonde 4 est relative au chlorure ayant totalement réagi.

La concentration en ions H^+ correspondante est déterminée sur une prise d'échantillon du fluide provenant de la cellule relative à la sonde conductimétrique 4. Elle est atteinte par un dosage en retour. De l'hydroxyde de sodium en excès est ajouté à un volume connu de la prise d'échantillon. L'hydroxyde initial et l'excès sont dosés par une solution titrée d'acide sulfurique N/40, l'indicateur coloré étant la phénolphthaléine.

V.113 - Conclusions

Considérons des expériences de conversion relatives

à différents débits du fluide réactionnel dans le réacteur.

L'indication de la sonde 4 : G_4 , et le dosage en ions H^+ du fluide réactionnel totalement converti, permettent la détermination de la loi de variation linéaire de G_4 en fonction de la concentration en ions H^+ .

La concentration en ions H^+ du fluide totalement converti est égale, pour chaque débit, à la concentration du chlorure à l'entrée du réacteur.

Le rapport des constantes de cellule des sondes 3 et 4 est évalué en envisageant des expériences relatives à une conversion totale de chlorure au niveau de la sonde 3, soit

$$\rho = \frac{[G_3]_{CT}}{[G_4]_{CT}} \cdot [G_3]_{CT} \text{ et } [G_4]_{CT}$$

désignent respectivement les conductances données par les sondes 3 et 4 pour du fluide ayant totalement réagi.

La droite de variation de G_3 en fonction de la concentration en ions H^+ est l'affine de celle donnant la variation de G_4 , le rapport d'affinité étant égal à ρ .

Pour une expérience relative à une conversion partielle de l'ester au niveau de la sonde 3, G_3 et la droite $G_3 = f([H^+])$ nous donnent la concentration en ions H^+ égale à la concentration en ester converti à la sortie du réacteur, soit : $[H^+]_{\text{partiel}}$.

Le dosage du fluide totalement converti nous conduit à la concentration en ions H^+ égale à la concentration en ester à l'entrée du réacteur, soit : $[H^+]_{\text{total}}$.

Il en résulte que :

$$Y_{\text{EXP}} = \frac{[H^+]_{\text{total}} - [H^+]_{\text{partiel}}}{[H^+]_{\text{total}}}$$

V.12 - Le rôle pratique

Le volume du tube cylindrique, dans le montage expérimental, n'est pas toujours suffisant pour conduire à la conversion totale du fluide réactionnel au niveau de la sonde 4. Nous pouvons, certes, augmenter la température, mais il est alors nécessaire d'envisager un refroidissement du fluide de thermostatisation, les pertes calorifiques ne compensant pas l'apport de chaleur dans le serpent.

Nous n'avons pas voulu surcharger le montage expérimental.

L'ensemble "cellules de mesure - tube de conversion totale" permet toutefois, avec quelques légères modifications, d'atteindre la conversion à la sortie du réacteur. Seule, la durée d'une expérience se trouve augmentée.

Envisageons une expérience de conversion dans le réacteur. Le régime permanent étant établi, nous arrêtons les débits du fluide réactionnel. Au préalable, nous notons la valeur de la conductance de la sonde 3 : G_3 , et nous prélevons un volume de 200 ml du fluide réactionnel.

Le chlorure, partiellement converti au niveau de la sonde 4 et dans la prise d'échantillon, évolue en réacteur fermé ; au bout d'un temps suffisant il a totalement réagi.

A ce moment, le fluide étant au repos, l'indication de la sonde 4 : G_4 et le dosage en ions H^+ de la prise d'échantillon permettent la détermination de la droite de variation de G_4 en fonction de la concentration en ions H^+ (figure A.V.1.1).

Les expériences relatives à la conversion totale de l'ester au niveau de la sonde 3, permettent d'atteindre le rapport des constantes des cellules, soit

$$\rho = \frac{[G_3]_{CT}}{[G_4]_{CT}}$$

$[G_3]_{CT}$ et $[G_4]_{CT}$ désignent respectivement les conductances indiquées par la sonde 3 (le fluide est en écoulement) et 4 (le fluide est au repos) pour du fluide ayant totalement réagi.

La droite de variation de G_3 en fonction de la concentration en ions $[H^+]$ est l'affine de celle donnant la variation de G_4 , le rapport d'affinité étant égal à ρ (figure A.V.1.1).

Nous connaissons G_3 , $G_3 = f([H^+])$, la concentration en ions H^+ du fluide totalement converti, d'où la conversion à la sortie du réacteur (figure A.V.1.1).

Λ G en mU

VARIATION DE LA CONDUCTANCE DES SONDES
CONDUCTIMÉTRIQUES EN FONCTION DE LA CON-
CENTRATION EN IONS H^+

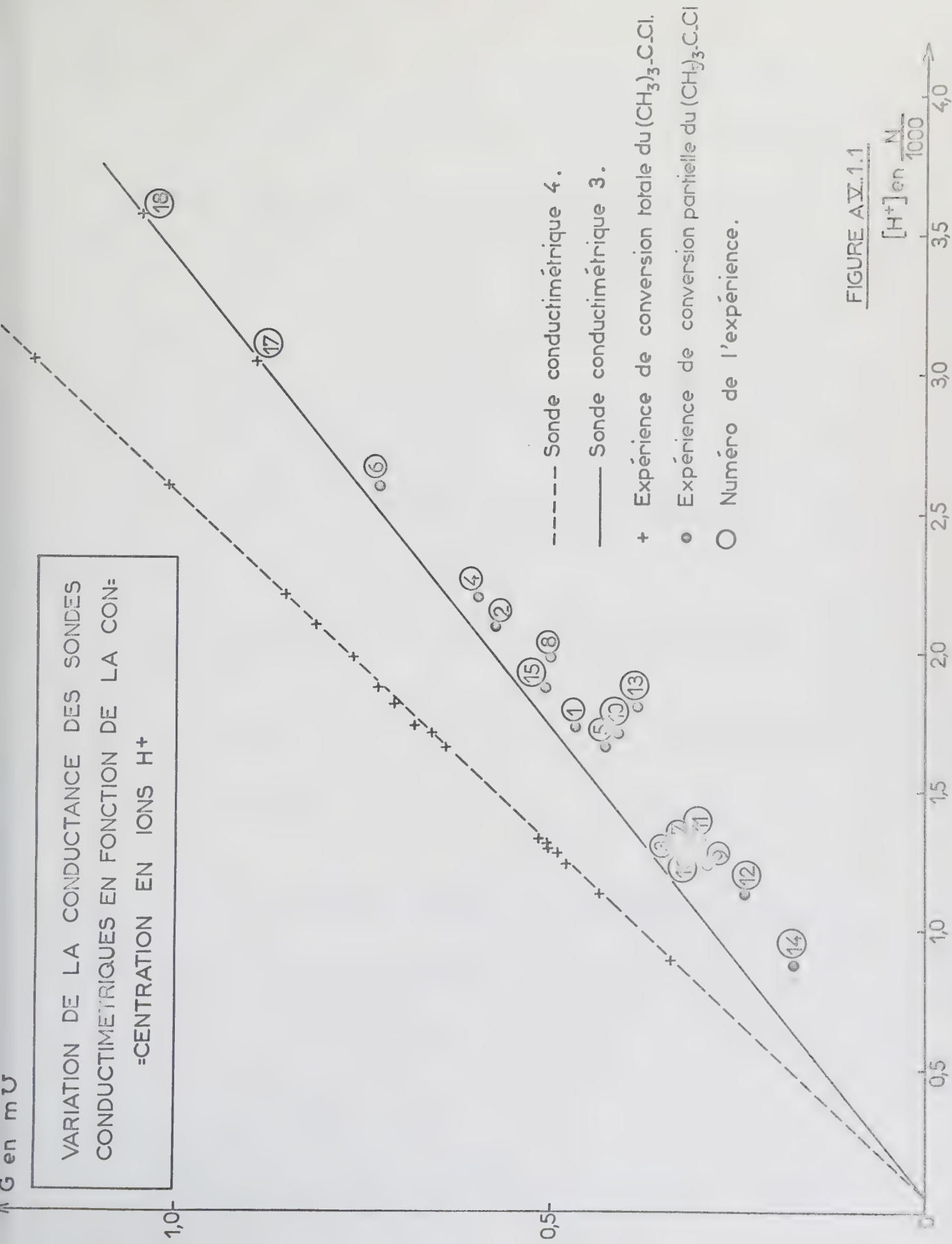


FIGURE AΣ 1.1

[H⁺] en $\frac{N}{1000}$

Annexe V.2

VALEURS THEORIQUES DE Y POUR UNE REACTION ISOTHERME, D'ORDRE 1 CALCULEES A PARTIR DES DEUX MODELES D'ECOULEMENT

V.21 - Le 1er modèle d'écoulement

Le modèle est représenté sur la figure 1 :

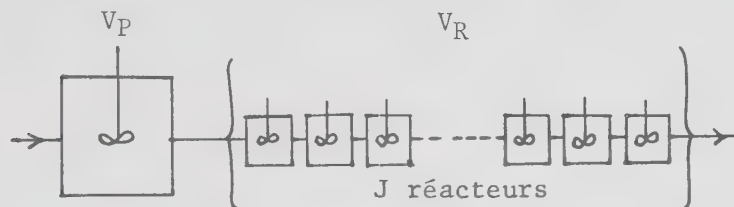


Figure 1

Pour une réaction d'ordre 1, la conversion à la sortie d'un réacteur parfaitement agité où le temps de passage des réactifs est t , est égale à :

$$Y(t) = \frac{1}{1 + kt}$$

où k est la valeur de la constante de vitesse, à la température de la réaction.

Il en résulte que :

$$Y_{PRE} = \frac{1}{1 + k\tau_P}$$

$$Y_{CRPA} = \frac{1}{\left[1 + \frac{k\tau_R}{J}\right]^J} = \frac{1}{\left[1 + \frac{k(1-\alpha)\tau_P}{\alpha J}\right]^J} \quad \text{d'où}$$

$$Y_{PRE} \cdot Y_{CRPA} = \frac{1}{1 + k\tau_P} \cdot \frac{1}{\left[1 + \frac{k(1-\alpha)\tau_P}{\alpha J}\right]^J}$$

V.22 - Le 2ème modèle d'écoulement

Le modèle est représenté sur la figure 2 :

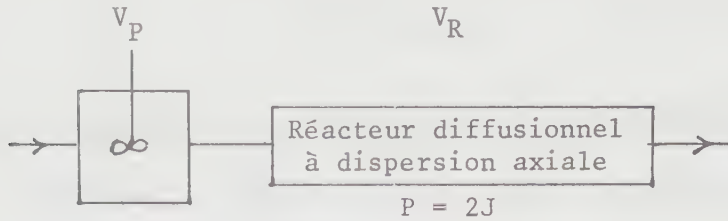


Figure 2

Nous connaissons : $Y_{\text{PRE}} = \frac{1}{1+k\tau_P}$, il suffit de déterminer $Y_{\text{D-A}}$.

x désignant l'abscisse réduite par la longueur du réacteur, un bilan du réactif entre les points d'abscisses x et $x+dx$ nous montre que $Y_{\text{D-A}}(x)$ est solution de l'équation différentielle du 2ème ordre (1):

$$\frac{1}{P} \frac{d^2 Y_{\text{D-A}}}{dx^2} - \frac{dY_{\text{D-A}}}{dx} + \frac{k(1-\alpha)}{\alpha} \tau_P Y_{\text{D-A}} = 0 \quad (1)$$

avec les deux conditions aux limites :

$$(Y_{\text{D-A}})_{x=0} = 1 \quad (2)$$

$$(Y_{\text{D-A}})_{x=+\infty} \text{ est borné} \quad (3)$$

(1) est une équation différentielle du 2ème ordre à coefficients constants; $Y_{\text{D-A}}$ est donc de la forme :

$$Y_{\text{D-A}}(x) = \lambda \exp\left[+\frac{P}{2}(1+B)x\right] + \mu \exp\left[+\frac{P}{2}(1-B)x\right]$$

$$\text{avec } B = \left[1 + \frac{4k(1-\alpha)\tau_P}{\alpha P}\right]^{1/2}$$

λ et μ sont déterminés par les deux conditions aux limites (2) et (3) :

$$Y_{\text{D-A}}(x) = \exp\left[\frac{P}{2}(1-B)x\right]$$

La valeur qui nous intéresse correspond à la sortie du réacteur diffusionnel, donc à $x = 1$ d'où :

$$Y_{\text{PRE}} \cdot Y_{\text{D-A}} = \frac{\exp\left[\frac{P}{2}(1-B)\right]}{1+k\tau_P} \quad \text{avec}$$

$$B = \left[1 + \frac{4k(1-\alpha)\tau_P}{\alpha P}\right]^{1/2}$$

Remarque : Si nous prenons comme condition aux limites à la sortie du réacteur diffusionnel, celle d'un réacteur fermé

$\left(\frac{dY_{D-A}}{dx}\right)_{x=1} = 0$, l'expression analytique de Y_{D-A} est :

$$Y_{D-A} = \frac{2B}{(1+B)\exp\left[\frac{P}{2}(B-1)\right] + (B-1)\exp\left[-\frac{P}{2}(B+1)\right]}$$

Le critère de Péclet du réacteur étant grand ($P = 104$), la nouvelle expression est équivalente à la précédente. Les valeurs numériques obtenues sont pratiquement indépendantes des conditions aux limites choisies.

Références du chapitre V et de ses annexes

- [1] HARSHBARGER B.B., M. Sc. Thesis, The Ohio State University, (1962)
- [2] GRUNWALD E., WINSTEIN S., J.A.C.S., 70, 846 (1948)
- [3] FAINBERG H., WINSTEIN S., J.A.C.S., 78, 2770 (1956)
- [4] WINSTEIN S., FAINBERG H., J.A.C.S., 79, 5937 (1957)
- [5] MOELWYN-HUGHES E.A., ROBERTSON R.E., SUGAMORI S., J. Chem. S. (1965)
- [6] CLARKE G.A., WILLIAMS T.R., TAFT R.W., J.A.C.S., 84, 2292 (1962)
- [7] VILLERMAUX S., VILLERMAUX J., publication à paraître

Abréviations et notations du chapitre V et de ses annexes

Abréviations

DTS	: distribution des temps de séjour
DTSE	: distribution expérimentale des temps de séjour

Notations

t	: temps réel en s.
τ	: temps de passage du fluide dans le réacteur expérimental en s.
τ_p	: temps de passage du fluide dans le prémélangeur du modèle d'écoulement en s.
τ_R	: temps de passage du fluide dans la cascade de réacteurs parfaitement agités ou dans le réacteur diffusionnel équivalent en s.
$E(t)$	: DTSE en temps réel.
Y	$= \frac{\text{concentration du chlorure de butyle tertiaire à la sortie}}{\text{concentration du chlorure de butyle tertiaire à l'entrée du réacteur}}$
Y_{PRE}	: valeur de Y pour le prémélangeur évoluant en réacteur parfaitement agité.
Y_{CRPA}	: valeur de Y pour la cascade de réacteurs parfaitement agités.
Y_{D-A}	: Valeur de Y pour le réacteur diffusionnel équivalent à la cascade.
Y_{PIST}	: valeur de Y pour le réacteur expérimental, l'écoulement étant idéal piston.
$Y_{RF}(t)$	: valeur de Y pour un réacteur fermé au bout du temps t .
P	: critère de Péclet axial du réacteur diffusionnel.
J	: nombre de réacteurs parfaitement agités de la cascade.

- α : rapport du volume du prémélangeur du modèle d'écoulement au volume total du réacteur.
- k : constante de vitesse de la réaction en s^{-1} .
- $A = k\tau$
- G_i : conductance donnée par la sonde conductimétrique i ($i = 3,4$) en $m\Omega$.

VI

ETUDE D'UNE REACTION CHIMIQUE ISOTHERME, D'ORDRE 2, DANS LE REACTEUR EXPERIMENTAL

Plan

VI.1 - LE CHOIX DE LA REACTION CHIMIQUE	p. VI.1
VI.2 - BASES THEORIQUES	p. VI.1
VI.21 - Le mélange minimal ou ségrégation totale	p. VI.2
VI.22 - Le mélange maximal	p. VI.3
VI.23 - Ecoulement d'un fluide réel. Les mélanges intermédiaires	p. VI.7
VI.3 - LES EXPERIENCES DE CONVERSION CHIMIQUE DANS LE REACTEUR	p. VI.10
VI.4 - COMPARAISON DES VALEURS EXPERIEMENTALES DE Y AVEC LES DIFFERENTES VALEURS THEORIQUES SUSCEPTIBLES D'ETRE CALCULEES	p. VI.14
VI.5 - CONCLUSIONS	p. VI.20
Annexe VI.1 - Rôle de l'ensemble cellules de mesure - tube de conversion totale dans les expériences de conversion chimique d'ordre 2	
Annexe VI.2 - Détermination de la conversion pour le 1er modèle d'écou- lement, dans le cas d'une réaction chimique d'ordre 2	
Annexe VI.3 - Détermination de la conversion pour le 2e modèle d'écoule- ment, dans le cas d'une réaction chimique d'ordre 2	

Organigramme VI.1

Programme de calcul VI.1

Références du chapitre VI et de ses annexes

Abréviations et notations du chapitre VI et de ses annexes

VI.1 - LE CHOIX DE LA REACTION CHIMIQUE

La réaction chimique d'ordre 2 la plus fréquemment utilisée [1], [2], est la saponification isotherme de l'acétate d'éthyle. Mc WHARF [3], quant à lui, a envisagé celle de l'acétate de méthyle. Nous avons opté pour la première. L'acétate de méthyle ($T_e = 57,1^\circ\text{C}$) étant plus volatil que l'acétate d'éthyle ($T_e = 77,1^\circ\text{C}$), sa concentration évolue plus rapidement au cours d'une expérience.

La saponification de l'acétate d'éthyle est une substitution nucléophile irréversible dont la stoechiométrie s'écrit :



La cinétique de la réaction est d'ordre partiel 1 pour l'ester et l'hydroxyde [4], [5], [6] ; il en résulte que la vitesse de la réaction est égale à :

$$r = k [\text{ester}] [\text{OH}^-]$$

VI.2 - BASES THEORIQUES

Lorsque la vitesse de la réaction n'est plus une fonction linéaire de la concentration, son avancement dépend du temps pendant lequel la réaction s'est poursuivie, mais aussi de l'état de dilution dans lequel s'est trouvé le mélange réactionnel.

En plus de la DTS du fluide, il est nécessaire de connaître l'état de mélange des molécules dans le réacteur.

Le fluide réactionnel macroscopiquement homogène peut présenter une structure microscopique variable :

- ou bien le fluide est intimement brassé à l'échelle moléculaire ; deux molécules quelconques peuvent venir au contact l'une de l'autre : on dit qu'il s'agit d'un microfluide.

- ou bien les molécules restent groupées par paquets dont la dimension est petite à l'échelle macroscopique ; ils contiennent, toutefois, un grand nombre de molécules (disons 10^{12}). Ces paquets ou domaines de ségrégation [7] sont brassés entre eux, mais les molécules d'un même domaine restent liées et ont le même âge. La ségrégation du fluide est dite totale : on dit qu'il s'agit d'un macrofluide.

Un fluide réel peut présenter une ségrégation partielle ; c'est un mélange de micro et de macrofluide.

Quelle que soit la texture du fluide, la conversion pour un même temps de séjour est la même dans un réacteur fermé ou dans un réacteur piston ; les éléments du mélange évoluent en effet simultanément et ont la même histoire. Il n'en est pas de même dans les autres types de réacteur.

ROSS et O'BRIEN, [8] étudient, dans un réacteur agité, les effets de la ségrégation sur la distribution des produits dans une suite de réactions consécutives-concurrentes d'ordre 2. La distribution est relative à la conversion totale d'un des réactifs dans le réacteur.

Les molécules, à l'état de macrofluide à l'entrée du réacteur, passent à l'état de microfluide au bout d'un temps de ségrégation t . La distribution des réactifs est intermédiaire entre les deux états limites de mélange ; ROSS et O'BRIEN calculent un degré et un temps de ségrégation durant lequel les molécules restent à l'état de macrofluide.

Ils modifient le temps de ségrégation en changeant la vitesse d'agitation de l'hélice du réacteur agité.

Le degré de ségrégation, constant pour des vitesses d'agitation supérieures à 100 T/mn augmente lorsque celles-ci deviennent inférieures à cette valeur ; le maximum est atteint pour une vitesse d'agitation nulle. Pour les petites vitesses les CDTSE du fluide ne correspondent pas à celles du réacteur parfaitement agité.

ROSS et O'BRIEN supposent que, dans le cas où l'un des réactifs est très rapidement converti, la distribution des produits dépend du temps de ségrégation et non de la DTSE du fluide. Nous pensons qu'il aurait été nécessaire de confirmer théoriquement, de façon plus précise, ce résultat.

Nous proposons, quant à nous, d'étudier le mélange des molécules, la DTS du fluide dans le réacteur étant parfaitement définie. Pour une même DTS du fluide, le mélange peut varier entre deux états limites introduits respectivement par DANCKWERTS [7] et ZWIETERING [9].

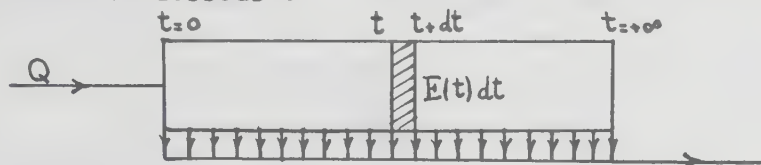
VI.21 - Le mélange minimal ou ségrégation totale.

Les molécules dont le temps de séjour dans le réacteur est compris entre t et $t + dt$, soit $E(t) dt$, forment un domaine de ségrégation et la conversion des réactifs est celle d'un réacteur fermé de temps de séjour t .

Les réactifs dans chacun des domaines de ségrégation évoluent indépendamment et sont mélangés juste avant la sortie du réacteur. Il en résulte que la conversion d'un réactif dans le réacteur est égale à :

$$Y_{ST} = \int_0^{+\infty} Y_{RF}(t) E(t) dt \quad (1)$$

L'écoulement du fluide en mélange minimal peut être représenté par le modèle ci-dessous :



Le fluide évolue en réacteur piston. Les produits sont extraits après différents temps de séjour, de façon à réaliser la fonction $E(t)$ donnée, puis mélangés juste avant la sortie. Nous réalisons ainsi un mélange au plus tard.

VI.22 - Le mélange maximal

La notion de mélange maximal, pour une DTS donnée, est due à ZWIETERING [9].

Pour atteindre la conversion à la sortie du réacteur, ZWIETERING a introduit la notion d'espérance de vie λ . Celle-ci pour une molécule dont l'âge et le temps de séjour dans le réacteur sont respectivement égaux à α et t_s , est telle que : $t_s = \alpha + \lambda$.

α , λ et t_s sont relatifs à l'intérieur du réacteur. Les distributions correspondantes sont :

$$\frac{1}{\tau} [1 - F(\alpha)] , \quad \frac{1}{\tau} [1 - F(\lambda)] , \quad \frac{t}{\tau} E(t)$$

La distribution des temps de séjour des molécules à l'intérieur du réacteur est différente de celle obtenue à la sortie. Il n'y a rien d'étonnant à cela, les populations de molécules considérées ne sont pas identiques.

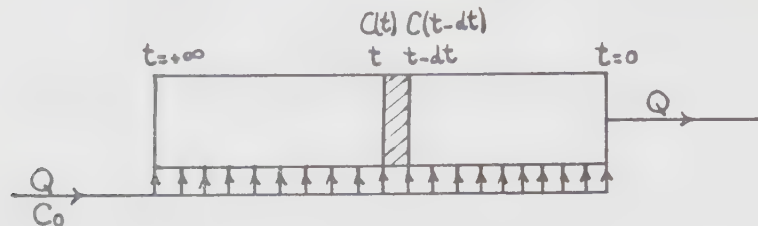
Nous pensons qu'il n'est pas utile d'introduire la notion d'espérance de vie pour calculer la conversion des réactifs à la sortie du réacteur.

Le mélange maximal des molécules dans le réacteur peut être défini ainsi : les molécules dont le temps de séjour est compris entre t et $t - dt$ ($t = 0$ correspond à la sortie du réacteur), soit

$E(t) dt$, se trouvent mélangées entre les instants t et $t - dt$ avec celles dont le temps de séjour est supérieur à t , soit

$$\int_t^{+\infty} E(t') dt' = 1 - F(t)$$

L'écoulement du fluide réactionnel en mélange maximal peut donc être représenté par le modèle ci-dessous :



Ce modèle est obtenu en inversant le sens de tous les courants du modèle à mélange minimal. Nous réalisons ainsi un mélange au plus tôt.

Déterminons la conversion d'un réactif à la sortie du réacteur.

Il suffit de réaliser un bilan de matière, par unité de temps, dans le réacteur hachuré :

- Il entre :

un débit $Q \int_t^{+\infty} E(t') dt' = Q (1 - F(t))$ avec la concentration $C(t)$
 un débit $Q E(t) dt$ avec la concentration C_0

- Il sort :

un débit $Q \int_{t-dt}^{+\infty} E(t') dt' = Q (1 - F(t-dt))$ avec la concentration $C(t-dt)$

- Le volume du réacteur hachuré est le volume occupé par les molécules entre le temps t et $t - dt$, soit : $Q (1 - F(t)) dt$. $r(c)$ étant la vitesse de réaction, entre le temps t et $t - dt$, il disparaît la quantité $r(c) \cdot Q (1 - F(t)) dt$ de réactif par réaction chimique. Le bilan de matière s'écrit :

$$Q(1-F(t)).C(t) + Q E(t)dt.Co - r(c) Q(1-F(t))dt = Q(1-F(t-dt)).C(t-dt)$$

$$\text{d'où } E(t).Co - r(c)(1-F(t)) = - (1-F(t)) \frac{dC}{dt} + E(t).C(t) \quad \text{d'où}$$

$$\frac{dC(t)}{dt} = r(c) + \frac{E(t)}{1-F(t)} (C(t) - Co)$$

Si nous posons : $Y(t) = \frac{C(t)}{C_0}$, $Y(t)$ est solution de l'équation différentielle d'ordre 1 :

$$\frac{dY(t)}{dt} = r(Y) + \Lambda(t) [Y(t) - 1] \quad (2)$$

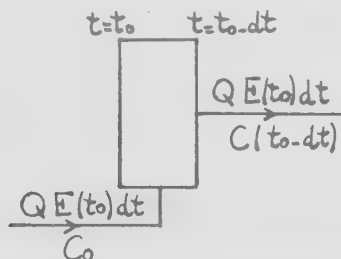
Pour résoudre numériquement l'équation (2), avec des valeurs décroissantes de t au cours du calcul, nous avons besoin d'une condition aux limites pour les grandes valeurs de t .

Considérons, dans ce but, un bilan de matière entre le temps $t = t_0$ et $t = t_0 - dt$.

**** définition de $t = t_0$.**

Le temps $t = t_0$ est tel que le nombre de molécules dont le temps de séjour dans le réacteur est supérieur à $t = t_0$, est nul :

**** Le bilan de matière est réalisé dans le réacteur représenté ci-dessous :**



A l'aide d'un raisonnement analogue au précédent, le bilan de matière par unité de temps nous conduit à :

$$Q E(t_0)dt.C_0 - r(C).[Q E(t_0)dt]dt = Q E(t_0)dt.C(t_0-dt) \text{ d'où}$$

$$C_0 - r(C)dt = C(t_0) - \left(\frac{dC}{dt}\right)_{t=t_0} dt \quad (2')$$

$r(C)$ et $\left(\frac{dC}{dt}\right)_{t=t_0}$ sont essentiellement deux quantités bornées d'où :

$$(2') \Rightarrow C(t_0) = C_0 \Rightarrow \left(\frac{dC}{dt}\right)_{t=t_0} = r(C_0)$$

La condition aux limites que nous prenons est donc :

$$Y(t_0) = 1 \quad (3)$$

Si l'équation différentielle (2) n'est rien d'autre que celle déterminée par ZWIETERING, la condition aux limites (3) est différente. En effet, ZWIETERING pose :

$$\left(\frac{dY}{dt}\right)_{t=t_0} = 0 \quad (4)$$

La condition (4) n'est pas compatible avec les équations (2) et (2'). Cependant, la résolution numérique de l'équation différentielle (2) avec les conditions aux limites (3) et (4) conduit, dans un certain nombre de cas, à la même valeur de la conversion du réactif à la sortie du réacteur, soit $Y(0)$.

En effet, pour certaines DTS du fluide, la fonction de distribution intensité $\Lambda(t)$ est une fonction monotone croissante qui tend vers une limite finie lorsque $t \rightarrow +\infty$ (figure 1).

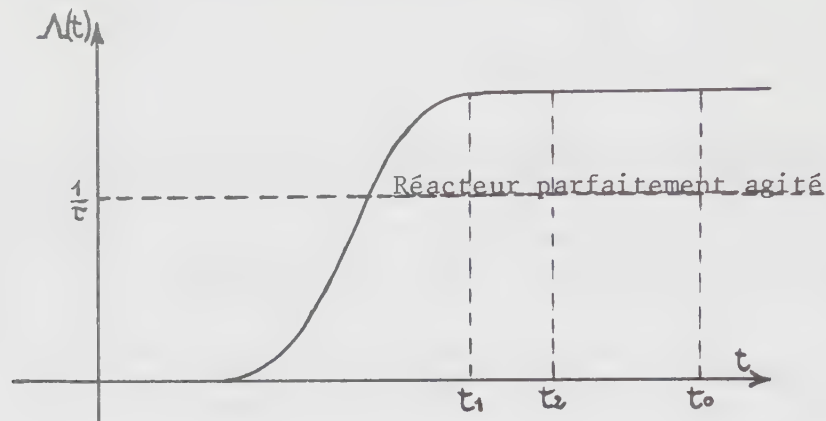


Figure 1

Il en est ainsi pour le réacteur agité ($\Lambda(t) = C^t = \frac{1}{\tau}$), la cascade de réacteurs parfaitement agités, le réacteur diffusionnel à dispersion axiale, le réacteur expérimental étudié.

L'intégration de l'équation différentielle (2) est réalisée numériquement à partir d'une valeur initiale de t : t_0 , suffisamment grande pour que $E(t_0) = 0$. $\Lambda(t_0)$ est égal à la limite de $\Lambda(t)$ lorsque $t \rightarrow +\infty$.

Dans ces conditions :

$$(I) \begin{cases} (2) \\ (4) \end{cases} \Rightarrow Y(t_0) \text{ est solution de l'équation : } r(Y(t_0)) + \Lambda(\infty)(Y(t_0) - 1) = 0$$

$$(II) \begin{cases} (2) \\ (3) \end{cases} \Rightarrow \left(\frac{dY}{dt} \right)_{t=t_0} = r(1)$$

t_1 étant la valeur de t à partir de laquelle $\Lambda(t)$ diffère sensiblement de $\Lambda(\infty)$, lorsque nous intégrons (2) dans l'intervalle $[t_1, t_0]$:

$$(I) \Rightarrow \left(\frac{dY}{dt} \right)_t = 0 \quad \text{et} \quad Y(t) = Y(t_0)$$

(II) $\Rightarrow Y(t) < 1$ d'où $\frac{dY}{dt}$ diminue. Quelle que soit la valeur de $r(1)$, nous pouvons choisir t_0 pour qu'il existe une valeur de $t : t_2$ supérieure à t_1 , telle que $\left(\frac{dY}{dt} \right)_{t=t_2} = 0 \Rightarrow Y(t_2) = Y(t_0)$. Au delà de t_2 ,

(I) est équivalent à (II) et nous retrouvons le même résultat pour $Y(0)$ avec les deux conditions aux limites.

Lorsqu'il existe dans le réacteur une "stagnance relative" du fluide (volume mort ou court circuit), la courbe de distribution intensité $\Lambda(t)$ ne présente pas une croissance monotone en fonction de t [10], [11] (figure 2).

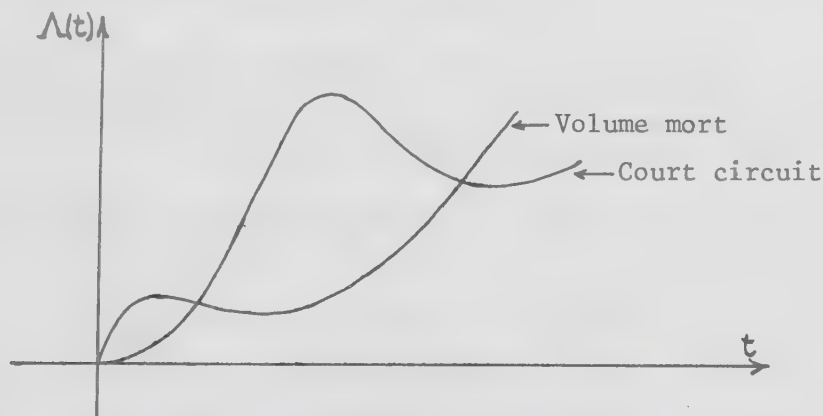


Figure 2

L'intégration de (2) à partir d'une valeur de $t : t_0$, assez grande pour que $E(t_0)$ soit voisin de zéro, peut, dans ces cas, conduire à des valeurs différentes de $Y(0)$ pour les deux conditions aux limites (3) et (4).

La condition (3) compatible avec les équations (2) et (2') est, à notre avis, plus correcte que la condition (4). Cependant, lorsque les deux conditions conduisent à la même valeur de $Y(0)$, nous prendrons la (4), car elle permet de commencer le calcul numérique à partir de t_1 ; le gain de temps de calcul peut être appréciable.

VI.23 - Ecoulement réel d'un fluide - Les mélanges intermédiaires

Les deux états de mélange considérés permettent de calculer deux valeurs limites de la conversion des réactifs pour une même DTS du fluide.

Pour les réactions chimiques d'ordre supérieur à 1 ; la

conversion d'un réactif est :

- maximale pour le mélange minimal
- minimale pour le mélange maximal .

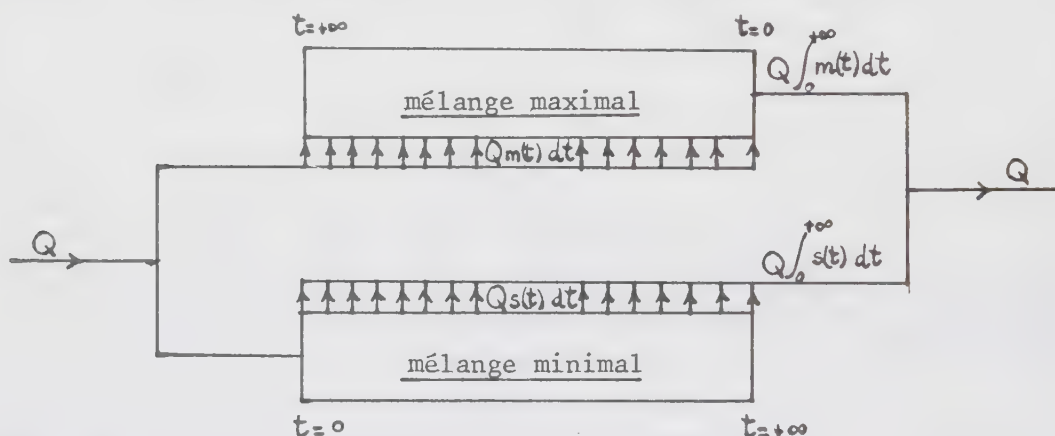
Les conclusions sont inversées pour les réactions chimiques d'ordre inférieur à 1.

Pour une réaction d'ordre 1, les deux mélanges conduisent à la même conversion, l'avancement de la réaction étant indépendant du mélange des molécules dans le réacteur.

Pour un écoulement réel d'un fluide dans un réacteur, le mélange est, en général, ni minimal, ni maximal.

NG. et RIPPIN [12], WEINSTEIN et ADLER [13], proposent des modèles théoriques de mélange (que nous qualifions d'intermédiaires) où la variation monotone d'une fonction ou d'un paramètre, permet le passage graduel du mélange minimal au maximal.

Nous proposons un modèle de mélange intermédiaire plus général, du type parallèle, qui peut être représenté ainsi :



Les débits des courants latéraux dans les réacteurs en mélange minimal et maximal, sont respectivement : $Q s(t)dt$ et $Q m(t)dt$ pour les tranches de temps de séjour compris entre t et $t + dt$. $s(t)$ et $m(t)$ sont deux fonctions arbitraires positives ou nulles, soumises à la contrainte :

$$s(t) + m(t) = E(t) \quad (5)$$

Nous définissons l'état de mélange par la fonction du temps de séjour $g(t)$ telle que :

$$s(t) = g(t) \cdot E(t) \quad (6)$$

avec $0 \leq g(t) \leq 1 \quad \forall t$

La conversion Y d'un réactif pour une réaction quelconque est alors donnée par :

$$Y = \int_0^{+\infty} Y_{ST}(t) g(t) E(t) dt + \left[\int_0^{+\infty} (1-g(t)) E(t) dt \right] Y_{MM}(0) \quad \text{où}$$

Y_{ST} est solution de l'équation différentielle : (7)

$$\frac{dY_{ST}}{dt} = -r(Y_{ST}) \quad \text{avec } Y_{ST}(0) = 1$$

Y_{MM} est solution de l'équation différentielle :

$$\frac{dY_{MM}}{dt} = r(Y_{MM}) + \frac{(1-g(t)) E(t)}{\int_t^{+\infty} (1-g(t')) E(t') dt'} (Y_{MM}^{-1}) \quad \text{avec } Y_{MM}(+\infty) = 1$$

$g(t) \equiv 0$ et $g(t) \equiv 1$ représentent respectivement les mélanges maximal et minimal.

Le modèle en parallèle de WEINSTEIN et ADLER [13] correspond à $g(t) = U(t^* - t)$. L'existence de la fonction arbitraire $g(t)$ permet une grande souplesse et une grande variété de description. Nous pouvons supposer $g(t)$ de la forme $\exp(-Kt)$. Le mélange minimal correspond à $K = 0$ et le maximal à $K = +\infty$. Ce modèle est voisin de celui de RIPPIN [12], [14] avec la différence que dans ce dernier, la répartition entre structure d'entrée, en mélange minimal, et structure de sortie, en mélange maximal, se fait en fonction de l'âge α proportionnellement à $\exp[-K\alpha]$. L'avantage de notre modèle est qu'il conduit à des calculs numériques relativement plus simples que ceux en modèle de RIPPIN.

Nous nous proposons de préciser la nature du mélange des molécules dans le réacteur expérimental, en étudiant une réaction chimique d'ordre 2. Un travail analogue a été réalisé tout dernièrement, dans un réacteur à garnissage, par Mc WHARF [3] mais l'imprécision de ses résultats ne lui permet pas de conclure sur l'état de mélange des molécules dans le réacteur.

VI.3 - LES EXPERIENCES DE CONVERSION CHIMIQUE D'ORDRE 2 DANS LE REACTEUR EXPERIMENTAL

VI.31 - Détermination expérimentale de la constante de vitesse de la réaction

Durant les différentes expériences de conversion, la température du fluide réactionnel à la sortie du réacteur, a varié entre 31,9 et 32,3°C. S. VILLERMAUX a évalué la constante de vitesse en réacteur fermé, dans des conditions de concentrations, d'excès de réactif, de températures analogues à celles de nos expériences de conversion.

Elle a opéré successivement avec des excès d'ester et d'hydroxyde, et les valeurs obtenues sont compatibles.

Les différentes déterminations expérimentales sont reportées sur la figure VI.1 ainsi que celles relatives aux nombreux auteurs ayant étudié la cinétique de la réaction [15], [16], [17], [18], [19] et [20].

Si tous sont d'accord sur l'ordre de la réaction (2ème ordre), les constantes de vitesse expérimentales, pour une même température du fluide réactionnel, sont assez différentes. Ainsi à 25°C, la valeur de k varie suivant les auteurs de 6,36 à 7,15 $\frac{l}{mole.mn}$ soit une variation relative de 10 %.

S. VILLERMAUX, dans un travail récent [21], montre que la constante de vitesse de la réaction, à une température donnée, dépend des concentrations et de l'excès relatif des réactifs à l'instant initial. Les valeurs de k les plus grandes correspondent à la stoechiométrie. Cependant, pour un excès de réactif donné, k est d'autant plus grand que la concentration du réactif en défaut l'est également.

Ce travail rend compte de la dispersion des valeurs expérimentales. Les nôtres sont supérieures à celles données par TOMILA et les International Critical Tables.

La valeur moyenne de la constante de vitesse trouvée par S. VILLERMAUX à 32,0°C est :

$$k_{32,0^{\circ}C} = 10,55 \frac{l}{mole.mn}$$

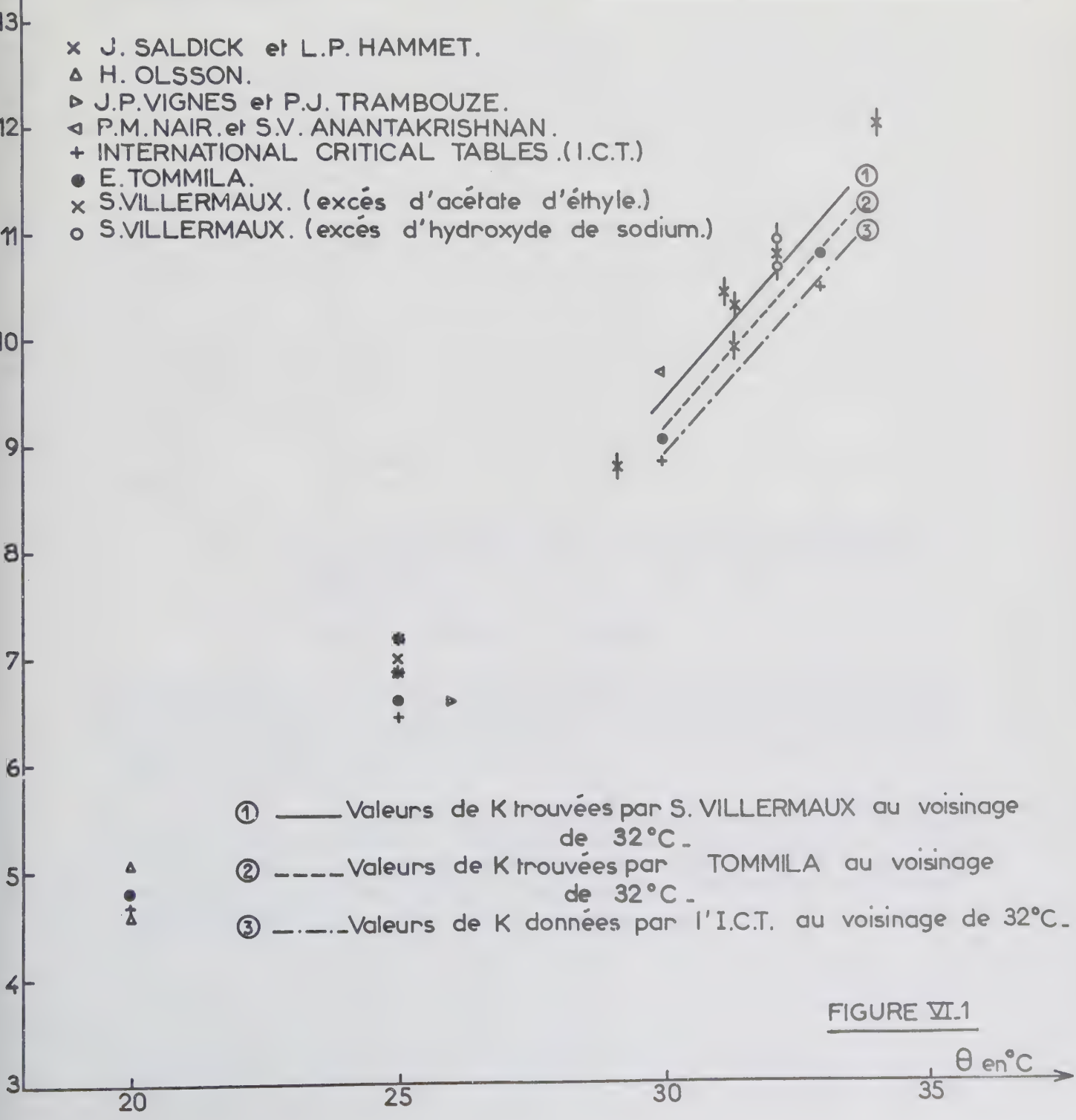
VI.32 - Préparation des réactifs

- La solution d'hydroxyde de sodium dans l'eau, de concentration voisine de 0,25 N, est obtenue en dissolvant une masse adéquate de pastilles d'hydroxyde dans de l'eau permutée et dégazée sous vide.

k en $\frac{l}{mole \times mn}$

LES DIFFERENTES DETERMINATIONS EXPERIMENTALES DE LA
CONSTANTE DE VITESSE DE LA SAPONIFICATION ISOTHERME DE
L'ACETATE D'ETHYLE.

- x J. SALDICK et L.P. HAMMET.
- Δ H. OLSSON.
- ▷ J.P. VIGNES et P.J. TRAMBOUZE.
- ◁ P.M. NAIR et S.V. ANANTAKRISHNAN.
- + INTERNATIONAL CRITICAL TABLES (I.C.T.)
- E. TOMMILA.
- x S. VILLERMAUX. (excès d'acétate d'éthyle.)
- o S. VILLERMAUX. (excès d'hydroxyde de sodium.)



- La solution d'acétate d'éthyle est préparée de manière analogue. La concentration initiale est voisine de 0,25 M, mais elle diminue au cours du temps par suite de l'évaporation de l'ester à la température ambiante.

Pour limiter au maximum ce phénomène, les réactifs, dans les bacs de stockage, sont laissés à la température ambiante et ne sont pas agités.

Il est nécessaire d'utiliser de l'eau dégazée pour préparer les réactifs. Cela permet de diminuer considérablement le dégazage du fluide réactionnel dans le réacteur. Les indications des sondes conductimétriques et les débits des réactifs sont par suite stables et il est possible d'obtenir un régime permanent.

VI.33 - Dosage des réactifs

La concentration en hydroxyde de sodium est déterminée par un dosage acidimétrique avec une solution titrée d'acide sulfurique $\frac{N}{10}$, l'indicateur coloré étant la phénolphthaléine.

Celle en ester est atteinte par un dosage en retour. De l'hydroxyde en excès est ajouté à un volume connu d'ester et l'excès est dosé par acidimétrie comme précédemment. Par suite de la volatilité de l'ester, il faut opérer très rapidement pour espérer une précision correcte, supérieure à 1 %.

Les expériences de conversion ont été conduites de manière à éviter le dosage direct de l'ester.

VI.34 - Principe et réalisation de la mesure expérimentale de la conversion d'un des réactifs à la sortie du réacteur

VI.341 - Principe de la mesure

La saponification de l'acétate d'éthyle par les ions OH^- conduit à de l'acétate de sodium totalement ionisé. Les ions OH^- sont remplacés par des ions $\text{CH}_3\text{-CO}_2^-$; il en résulte une variation de la conductance du fluide réactionnel par suite des mobilités différentes des deux anions.

L'avancement de la réaction, à la sortie du réacteur, est suivi par conductimétrie à l'aide de la sonde conductimétrique 3. HOVOR-KA [1] montre qu'au cours de la réaction, la conductance de la sonde 3 est une fonction linéaire décroissante de la concentration en ions OH^- restants (figure 1).

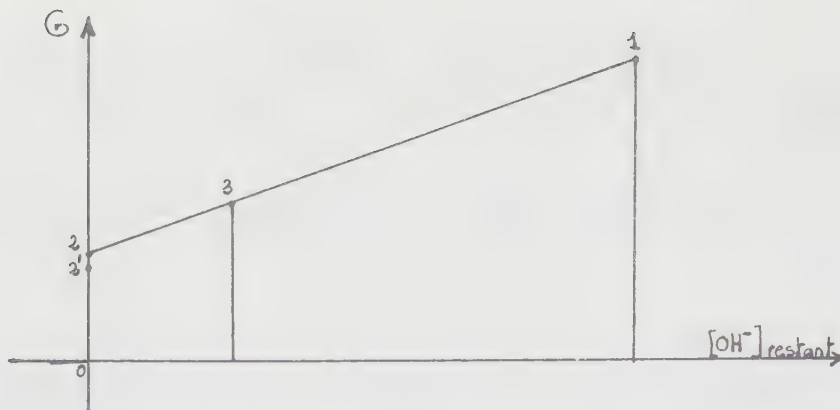


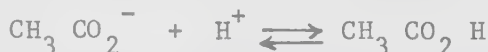
Figure 1

Pour déterminer cette droite de variation, il suffit d'en connaître deux points, par exemple : les points 1 et 2 correspondant respectivement :

- à la conductance de la sonde 3 pour une solution d'hydroxyde de sodium dont la concentration est la même que celle à l'entrée du réacteur.

- à la conductance de la sonde 3 pour une solution d'acétate de sodium de même concentration que celle de l'hydroxyde à l'entrée.

Malheureusement, cette dernière n'est pas égale à la conductance déduite par extrapolation de la droite de variation pour $[\text{OH}^-]_{\text{restant}} = 0$. Elle lui est légèrement inférieure, les ions acétate étant partiellement recombines par suite de l'équilibre :



La conductance ainsi déterminée correspond au point 2'. Pour définir la droite de variation, il nous faut donc considérer un autre point tel que 3 où la concentration en hydroxyde restant est différente de zéro.

Dans ce but, les expériences de conversion sont réalisées avec un excès d'hydroxyde à l'entrée du réacteur. Le point 3 correspond à la conductance de la sonde 3 pour l'ester totalement converti. $[\text{OH}^-]_{\text{restant}}$ relatif à ce point, n'est rien d'autre que l'excès d'hydroxyde à l'entrée du réacteur, soit $[\text{OH}^-]_{\text{excès}}$. $[\text{OH}^-]_{\text{entrée}}$ et $[\text{OH}^-]_{\text{excès}}$ étant atteints par dosage, la concentration en ester à l'entrée du réacteur est : $[\text{CH}_3 \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5]_{\text{entrée}} = [\text{OH}^-]_{\text{entrée}} - [\text{OH}^-]_{\text{excès}}$. La relation précédente évite le dosage direct, peu précis, de l'ester.

La droite de variation de la conductance au cours de la

saponification, dépend de la concentration initiale d'hydroxyde de sodium ; les droites relatives à deux valeurs différentes de $[\text{OH}^-]$ entrée ne sont, en général, ni affines, ni parallèles.

$[\text{OH}^-]$ entrée dépend des débits respectifs d'hydroxyde et d'ester et les expériences réalisées correspondent à des valeurs différentes. Il en résulte qu'il nous faut chaque fois établir la loi de variation, et plus précisément mettre en place les points 1 et 3.

Le régime permanent étant établi dans le réacteur, la valeur de la conductance indiquée par la sonde conductimétrique 3 (1ère étape) et la loi de variation linéaire (2ème étape), permettent de déterminer la concentration en ions OH^- restant à la sortie du réacteur. Elle est égale à la concentration d'acétate d'éthyle ayant réagi dans le réacteur.

Il suffit, alors de connaître la concentration en acétate à l'entrée (3ème étape), pour calculer sa conversion à la sortie ; en effet :

$$Y_{\text{EXP}} = \frac{[\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5] \text{ à la sortie du réacteur}}{[\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5] \text{ à l'entrée du réacteur}}$$

VI.342 - Réalisation expérimentale

Le montage expérimental ou plus précisément l'ensemble "cellules de mesure - tube de conversion totale" (chapitre III.223), permet de réaliser les trois étapes signalées ci-dessus.

Le rôle joué par l'ensemble est détaillé en annexe VI.1. Pour chaque débit du fluide réactionnel, nous savons déterminer :

VI. 3421 - à l'entrée du réacteur

- la concentration en hydroxyde :

$$[\text{OH}^-]_{\text{entrée}} = \frac{Q_{[\text{OH}^-]}}{Q_{[\text{OH}^-]} + Q_{[\text{EtOAc}]}} [\text{OH}^-]_{\text{stockage}}$$

- la concentration en ester :

$$C_o = [\text{OH}^-]_{\text{entrée}} - [\text{OH}^-]_{\text{excès}}$$

d'où le rapport

$$M = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{entrée}}}{C_o} = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{entrée}}}{[\text{OH}^-]_{\text{entrée}} - [\text{OH}^-]_{\text{excès}}}$$

VI.3422 - à la sortie du réacteur

- la conversion expérimentale de l'ester

$$Y_{\text{EXP}} = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{sortie}} - [\text{OH}^-]_{\text{excès}}}{[\text{OH}^-]_{\text{entrée}} - [\text{OH}^-]_{\text{excès}}}$$

VI.4 - COMPARAISON DES VALEURS EXPERIMENTALES DE Y AVEC LES DIFFERENTES VALEURS THEORIQUES SUSCEPTIBLES D'ETRE CALCULEES

VI.41 - Les paramètres expérimentaux

Les valeurs théoriques de la conversion, à la sortie du réacteur, dépendent des deux paramètres expérimentaux, à savoir : les deux grandeurs adimensionnelles M et $A = k\text{Co}\tau$.

- M , égal au rapport des concentrations d'hydroxyde et d'ester à l'entrée du réacteur, varie, au cours des différentes manipulations, de 1,020 à 1,563.

- k est la constante de vitesse expérimentale, déterminée par S. VILLERMAUX, à la température du fluide réactionnel à la sortie du réacteur expérimental. La valeur moyenne prise à 32,0°C, est :

$$k_{32,0^\circ\text{C}} = 10,55 \frac{\ell}{\text{mole.mn}}$$

Pour toutes les expériences, la valeur de k reste comprise entre 10,50 et 10,70 $\frac{\ell}{\text{mole.mn}}$

- La concentration en ester à l'entrée du réacteur est restée voisine de $\frac{M}{10}$: $0,0852 \text{ M} \leq \text{Co} \leq 0,1251 \text{ M}$

- La seule grandeur qui ait changé de façon notable, durant les expériences, est le temps de passage τ du fluide réactionnel dans le réacteur. Ses variations sont produites par celles des débits respectifs d'hydroxyde et d'ester. Il passe de 2,10 à 7,21 mn.

L'évaporation de l'acétate d'éthyle, le réglage des débits de réactifs par des rotamètres, ne permettent pas de maintenir facilement constant un des deux paramètres. Il en résulte que toutes nos expériences correspondent à des valeurs différentes du couple de paramètres M et A .

Les valeurs expérimentales des paramètres conduisent à des conversions de l'ester supérieures à 75 %.

L'ensemble des valeurs expérimentales de M et A est reporté dans le tableau VI.1.

Tableau VI.1

LES DIFFERENTES VALEURS EXPERIMENTALES DE M ET A

n° ex péri- ence	θ en °C	k en $\ell/\text{mole} \cdot \text{mn}$	Co en mole / ℓ	τ_P en mn	τ_R en mn	$A_P =$ $kCo\tau_P$	$A_R =$ $kCo\tau_R$	$A =$ $A_P + A_R$	M
40	32,1	10,60	0,0922	0,334	2,527	0,326	2,470	2,796	1,307
41	32,0	10,55	0,0901	0,523	3,963	0,497	3,767	4,264	1,420
42	32,2	10,65	0,0999	0,379	2,873	0,402	3,057	3,459	1,275
43	32,0	10,55	0,09765	0,645	4,885	0,664	5,032	5,696	1,298
44	32,0	10,55	0,1020	0,431	3,269	0,464	3,518	3,982	1,233
45	32,0	10,55	0,0998	0,441	3,344	0,464	3,521	3,985	1,286
45bis	32,0	10,55	0,0982	0,441	3,344	0,457	3,464	3,921	1,307
46	32,0	10,55	0,0893	0,456	3,455	0,430	3,255	3,685	1,532
47	32,0	10,55	0,0852	0,640	4,840	0,575	4,351	4,926	1,552
48	32,0	10,55	0,0916	0,640	4,851	0,619	4,688	5,307	1,425
48bis	32,0	10,55	0,0898	0,640	4,851	0,607	4,596	5,203	1,453
49	31,9	10,50	0,0935	0,840	6,369	0,825	6,253	7,078	1,445
50	31,9	10,50	0,0888	0,840	6,369	0,784	5,938	6,722	1,521
52	32,1	10,60	0,0962	0,302	2,286	0,308	2,331	2,639	1,500
53	32,1	10,60	0,0923	0,302	2,286	0,295	2,236	2,531	1,563
54	32,3	10,70	0,1023	0,245	1,856	0,269	2,031	2,300	1,270
55	32,1	10,60	0,0912	0,245	1,856	0,237	1,794	2,031	1,424
56	31,9	10,50	0,0972	0,829	6,284	0,845	6,414	7,259	1,438
57	31,9	10,50	0,1231	0,837	6,349	1,082	8,206	9,288	1,136
58	32,3	10,70	0,1251	0,273	2,072	0,369	2,801	3,170	1,020
59	32,3	10,70	0,1155	0,273	2,072	0,340	2,587	2,927	1,105
60	31,9	10,50	0,0986	0,6715	5,090	0,688	5,217	5,905	1,324
61	31,9	10,50	0,0876	0,6715	5,090	0,618	4,682	5,300	1,491
62	32,1	10,60	0,1100	0,344	2,606	0,401	3,038	3,439	1,156
63	32,1	10,60	0,1041	0,344	2,606	0,379	2,876	3,255	1,222
64	31,9	10,50	0,1016	0,5495	4,165	0,586	4,443	5,029	1,298
65	32,0	10,55	0,1096	0,5495	4,165	0,635	4,816	5,451	1,203
66	32,0	10,55	0,1022	0,3955	2,998	0,426	3,232	3,658	1,272
67	32,0	10,55	0,0944	0,385	2,917	0,383	2,905	3,288	1,345
68	32,0	10,55	0,1013	0,4535	3,437	0,480	3,636	4,116	1,292
69	32,0	10,55	0,0966	0,4535	3,437	0,457	3,468	3,925	1,355

VI.42 - Les valeurs théoriques de la conversion susceptibles d'être calculées à la sortie du réacteur

Les deux modèles d'écoulement rendant compte des DTSE et les valeurs expérimentales de M et A, permettent de calculer quatre valeurs théoriques de la conversion, relatives aux hypothèses suivantes :

VI.421 - Calcul de Y_{PRE} . Y_{CRPA}

Le prémélangeur et tous les mélangeurs de la cascade se comportent en réacteur parfaitement agité . Le mélange des molécules est donc maximal dans le prémélangeur et dans chacun des mélangeurs.

Y_{PRE} et Y_{CRPA} sont déterminés en annexe VI.2 :

$$- Y_{PRE} = \frac{1}{2} \left[- \left(M - 1 + \frac{1}{A_P} \right) + \left[\left(M - 1 + \frac{1}{A_P} \right)^2 + \frac{4}{A_P} \right]^{1/2} \right]$$

- Y_{CRPA} est calculé numériquement par itération jusqu'au J^e réacteur parfaitement agité de la cascade (organigramme VI.1).

VI.422 - Calcul de Y_{PRE} . Y_{D-A}

Le prémélangeur est un réacteur parfaitement agité. La conversion dans le réacteur diffusionnel, est la solution, avec certaines conditions aux limites, de l'équation différentielle du 2ème ordre (annexe VI.3) résultant d'un bilan de matière en régime permanent dans le réacteur.

Le calcul de Y_{D-A} est réalisé numériquement (programme VI.1), et dans le cas d'une réaction chimique d'ordre 2, Y_{D-A} est supérieur à Y_{CRPA} ; il en résulte que le mélange des molécules dans le réacteur diffusionnel est voisin du mélange maximal.

VI.423 - Calcul de Y_{ST}

Le mélange des molécules dans le réacteur est minimal ; Y_{ST} est évalué à l'aide de la relation (1) :

$$Y_{ST} = \int_0^{+\infty} Y_{RF}(t) E(t) dt = \int_0^{+\infty} Y_{RF}(\theta) E(\theta) d\theta$$

Les DTS du fluide dans le réacteur sont interprétées à l'aide du 1er modèle d'écoulement, avec les valeurs moyennes de α et J trouvées au chapitre IV. D'où :

$$E(\theta) = E_1(\theta) = \frac{J^J}{\alpha \left(J - \frac{1-\alpha}{\alpha} \right)^J} \sum_{q=0}^{+\infty} \frac{\exp \left[-\frac{J\theta}{1-\alpha} \right] \cdot \left[\left(\frac{J}{1-\alpha} - \frac{1}{\alpha} \right) \theta \right]^{J+q}}{(J+q)!}$$

$$J = 52$$

$$\alpha = 0,1165$$

$$Y_{RF}(\theta) = \frac{1}{1 + \frac{M}{M-1} \left[\exp[(M-1)A\theta] - 1 \right]}$$

Le calcul est réalisé numériquement sur l'ordinateur IBM 1130.

VI.424 - Calcul de Y_{MM}

Le mélange des molécules dans le réacteur est maximal. L'équation différentielle (2) et la condition aux limites (3) permettent le calcul de la conversion.

Y_{MM} est la valeur relative à $\theta = 0$ de l'équation différentielle :

$$\frac{dY_{MM}}{d\theta} = A Y_{MM} (Y_{MM}^{M-1}) + \Lambda_1(\theta) (Y_{MM} - 1) \quad (2'')$$

avec la condition $(Y_{MM})_{\theta=\theta_0} = 1 \quad (3'')$ où

$$\theta_0 = 2,6$$

$$J = 52$$

$$\alpha = 0,1165$$

$$\Lambda_1(\theta) = \frac{J^J}{\alpha \left[J - \frac{1-\alpha}{\alpha} \right]^J} \sum_{q=0}^{+\infty} \frac{\exp \left[-\frac{J\theta}{1-\alpha} \right] \cdot \left[\left(\frac{J}{1-\alpha} - \frac{1}{\alpha} \right) \theta \right]^{J+q}}{(J+q)!}$$

$$+ \frac{1-\alpha}{\alpha} J^J \sum_{q=1}^{+\infty} \sum_{K=1}^q \frac{\exp \left[-\frac{J\theta}{1-\alpha} \right] \cdot \left[\frac{J-\frac{1-\alpha}{\alpha}}{J} \right]^q \cdot \left[\frac{\theta}{1-\alpha} \right]^{J+K} \cdot \frac{J^{K-1}}{(J+K)!}}{\exp \left[-\frac{J\theta}{1-\alpha} \right] \sum_{h=0}^J \frac{1}{h!} \left[\frac{\theta J}{1-\alpha} \right]^h}$$

Nous résolvons numériquement sur l'ordinateur IBM 1130 l'équation différentielle (2''). $\Lambda_1(\theta)$ tendant vers une limite finie pour les grandes valeurs de θ , nous pouvons remplacer (3'') par (4'') :

$$\left(\frac{dY_{MM}}{d\theta} \right)_{\theta=\theta_0} = 0 \quad (4'')$$

Cela nous permet de commencer le calcul à partir d'une valeur de $\theta_0 = 2$. Le gain de temps est appréciable, un calcul complet étant réalisé en trois heures.

VI.43 - Comparaison des valeurs expérimentales de Y avec les quatre valeurs théoriques

Pour chacune des expériences de conversions, nous considérons un intervalle dans lequel se situe la valeur expérimentale de la conversion. Les valeurs limites de cet intervalle sont définies en supposant que toute l'incertitude commise sur Y_{EXP} est due à la lecture de G_3 , connue avec une précision de 1 à 2 % selon les expériences.

Les valeurs expérimentales et théoriques correspondent à des valeurs différentes du couple de paramètres M et A, d'où l'impossibilité de représenter les divers résultats sur une même courbe.

L'ensemble des valeurs expérimentales et théoriques de Y est reporté dans le tableau VI.2.

VI.431 - Mélange des molécules dans le réacteur expérimental

Nous avons, dans ce but, introduit de nouvelles grandeurs. Y_{EXP} étant la valeur moyenne sur son intervalle de définition, égal en valeur absolue à ΔY_{EXP} , nous posons :

$$Z_{MM} = \frac{Y_{EXP} - Y_{MM}}{Y_{EXP}}$$

$$Z_{ST} = \frac{Y_{EXP} - Y_{ST}}{Y_{EXP}}$$

$$E = \frac{\Delta Y_{EXP}}{Y_{EXP}}$$

$Z_{MM} = 0$ et $Z_{ST} = 0$ caractérisent respectivement les mélanges maximal et minimal des molécules dans le réacteur.

Les variables ainsi définies (Tableau VI.3) sont exploitées statistiquement. Nous calculons leurs valeurs moyennes ainsi que l'écart-type biaisé des deux premières, à l'aide des relations :

Tableau VI.2

VALEURS EXPERIMENTALES ET THEORIQUES DE LA CONVERSION

POUR LA REACTION ISOTHERME D'ORDRE 2

n° ex- péri- ence	A	M	Y_{EXP}	Y_{PIST}	Y_{ST}	$Y_{PRE} \cdot$ Y_{CRPA}	$Y_{PRE} \cdot$ Y_{D-A}	Y_{MM}
40	2,796	1,307	0,156—0,163	0,147	0,152	0,156	0,158	0,159
41	4,264	1,420	0,0655—0,0721	0,0559	0,0594	0,0628	0,0643	0,0656
42	3,459	1,275	0,126—0,130	0,1195	0,1235	0,128	0,130	0,131
43	5,696	1,298	0,0579—0,0630	0,0490	0,0520	0,0556	0,0569	0,0585
44	3,982	1,233	0,119—0,121	0,110	0,114	0,118	0,120	0,121
45	3,985	1,286	0,102—0,105	0,0947	0,0984	0,1025	0,104	0,106
45bis	3,921	1,307	0,0998—0,102	0,0915	0,0954	0,0992	0,101	0,1025
46	3,685	1,532	0,0593—0,0661	0,0538	0,0576	0,0606	0,0622	0,0633
47	4,926	1,552	0,0317—0,0376	0,0245	0,0273	0,0296	0,0305	0,0315
48	5,307	1,425	0,0426—0,0480	0,0337	0,0367	0,0395	0,0407	0,0420
48bis	5,203	1,453	0,0401—0,0434	0,0316	0,0345	0,0373	0,0383	0,0396
49	7,078	1,445	0,0214—0,0257	0,0136	0,0156	0,0173	0,0181	0,0191
50	6,722	1,521	0,0169—0,0214	0,0105	0,0124	0,0138	0,0144	0,0153
52	2,639	1,500	0,115—0,123	0,108	0,113	0,116	0,119	0,119
53	2,531	1,563	0,109—0,116	0,102	0,107	0,110	0,113	0,113
54	2,300	1,270	0,196—0,200	0,198	0,2025	0,206	0,209	0,209
55	2,031	1,424	0,179—0,182	0,179	0,184	0,187	0,190	0,190
56	7,259	1,438	0,0185—0,0247	0,0130	0,0150	0,0167	0,0174	0,0184
57	9,288	1,136	0,0528—0,0569	0,0451	0,0473	0,0512	0,0522	0,0543
58	3,170	1,020	0,227—0,241	0,2305	0,234	0,238	0,241	0,241
59	2,927	1,105	0,212—0,217	0,209	0,213	0,217	0,2195	0,220
60	5,905	1,324	0,0487—0,0507	0,0406	0,0435	0,0468	0,0481	0,0496
61	5,300	1,491	0,0308—0,0365	0,0257	0,0284	0,0308	0,0318	0,0329
62	3,439	1,156	0,168—0,172	0,160	0,164	0,168	0,170	0,171
63	3,255	1,222	0,157—0,160	0,146	0,150	0,154	0,157	0,158
64	5,029	1,298	0,0718—0,0748	0,0620	0,0652	0,0692	0,0706	0,0721
65	5,451	1,203	0,0858—0,0885	0,0769	0,0801	0,0845	0,0860	0,0877
66	3,658	1,272	0,123—0,127	0,111	0,115	0,1195	0,1215	0,123
67	3,288	1,345	0,121—0,125	0,108	0,1125	0,1165	0,119	0,120
68	4,116	1,292	0,0980—0,105	0,0885	0,0922	0,0965	0,0982	0,0995
69	3,925	1,355	0,0901—0,0963	0,0796	0,0834	0,0871	0,0890	0,0903

Tableau VI.3

VALEURS DE Z_{MM} , Z_{ST} , E POUR LA 2ème EXPLOITATION STATISTIQUE

n° de l'ex-	Y_{EXP}	ΔY_{EXP}	Y_{ST}	Y_{MM}	Z_{ST}	Z_{MM}	E
40	0,1595	0,0070	0,152	0,159	0,0470	0,0031	0,0439
41	0,0688	0,0066	0,0594	0,0656	0,1366	0,0465	0,0959
42	0,1280	0,0040	0,1235	0,131	0,0351	- 0,0234	0,0312
43	0,06045	0,0051	0,0520	0,0585	0,1998	0,0322	0,0843
44	0,1200	0,0020	0,114	0,121	0,0500	- 0,0083	0,0167
45	0,1035	0,0030	0,0984	0,106	0,0492	- 0,0241	0,0289
45bis	0,1009	0,0022	0,0954	0,1025	0,0545	- 0,0158	0,0218
46	0,0627	0,0068	0,0576	0,0633	0,0813	- 0,0096	0,1084
47	0,03465	0,0059	0,0273	0,0315	0,2121	0,0909	0,1703
48	0,0453	0,0054	0,0367	0,0420	0,1898	0,0728	0,1192
48bis	0,04175	0,0033	0,0345	0,0396	0,1736	0,0514	0,0790
52	0,1190	0,0080	0,113	0,119	0,0504	0,0000	0,0672
53	0,1125	0,0070	0,107	0,113	0,0489	- 0,0044	0,0622
54	0,1980	0,0040	0,2025	0,209	- 0,0227	- 0,0555	0,0202
55	0,1805	0,0030	0,184	0,190	- 0,0194	- 0,0526	0,0167
57	0,05485	0,0040	0,0512	0,0543	0,0665	- 0,0100	0,0747
58	0,2340	0,0140	0,234	0,241	0,0000	- 0,0299	0,0598
59	0,2145	0,0050	0,217	0,220	- 0,0116	- 0,0256	0,0233
60	0,0497	0,0020	0,0435	0,0496	0,1247	0,0020	0,0402
61	0,03365	0,0057	0,0308	0,0329	0,0847	0,0223	0,0169
62	0,1700	0,0040	0,164	0,171	0,0353	- 0,0059	0,0235
63	0,1585	0,0030	0,150	0,158	0,0536	0,0031	0,0189
64	0,0733	0,0030	0,0652	0,0721	0,1105	0,0164	0,0409
65	0,08715	0,0027	0,0801	0,0877	0,0809	- 0,0063	0,0309
66	0,1250	0,0040	0,115	0,123	0,0800	0,0160	0,0320
67	0,1230	0,0040	0,1125	0,120	0,0854	0,0244	0,0325
68	0,1015	0,0070	0,0922	0,0995	0,0916	0,0197	0,0690
69	0,0932	0,0062	0,0834	0,0903	0,1051	0,0311	0,0665

$$\bar{Z}_{MM} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Z_{MM}$$

$$\sigma_{MM}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_{MM} - \bar{Z}_{MM})^2$$

$$\bar{Z}_{ST} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Z_{ST}$$

$$\sigma_{ST}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_{ST} - \bar{Z}_{ST})^2$$

$$\bar{E} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E$$

N est le nombre total de manipulations.

Les distributions de Z_{MM} et Z_{ST} autour de leur valeur moyenne (figures VI.2 et VI.3) étant supposées normales, nous pouvons évaluer la probabilité pour que l'état de mélange soit maximal ou minimal (figure VI.4).

Nous considérons deux exploitations statistiques:

- la première porte sur l'ensemble des expériences de conversion. Le mélange a 70 % de chance d'être maximal et 27 % d'être minimal.

- dans la seconde nous éliminons les expériences n° 49, 50, 56. Elles correspondent à des conversions de l'ester supérieures à 97 % et leurs précisions relatives E sont très mauvaises.

La figure VI.4 montre que tous les états de brassage des molécules susceptibles d'être considérés, le plus probable est le mélange maximal avec une probabilité voisine de 0,84.

Remarque : Les écart-types des deux distributions sont inférieurs à l'erreur relative moyenne $\bar{E}$, commise sur la valeur expérimentale de la conversion. L'estimation de l'erreur absolue, relative à la détermination de Y_{EXP} , est donc correcte.

VI. 432 - Vérification indirecte des constantes de vitesse expérimentales

La conclusion précédente sur le mélange maximal des molécules dans le réacteur, est intrinséquement liée aux valeurs expérimentales de la constante de vitesse k de la réaction.

Les valeurs de k (figure VI.1) données par les International Critical Tables (k_{ICT}), TOMMILA (k_T), sont inférieures aux nôtres (k_{SV}).

Avec de telles valeurs, si nous exploitons de manière statistique les résultats expérimentaux, nous allons trouver que l'état de mélange le plus probable est un état de mélange intermédiaire et peut être l'état de mélange minimal.

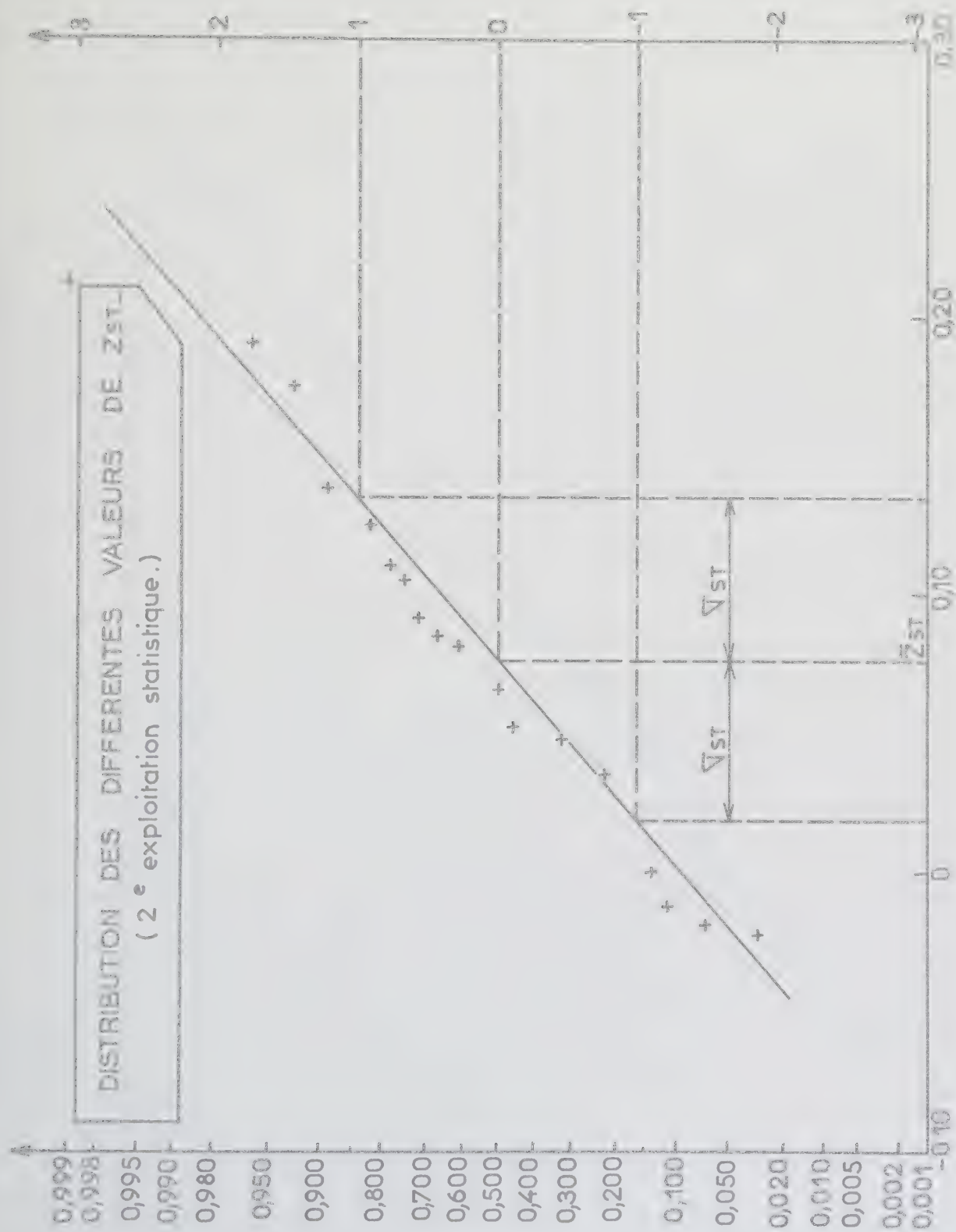


FIGURE VI.2

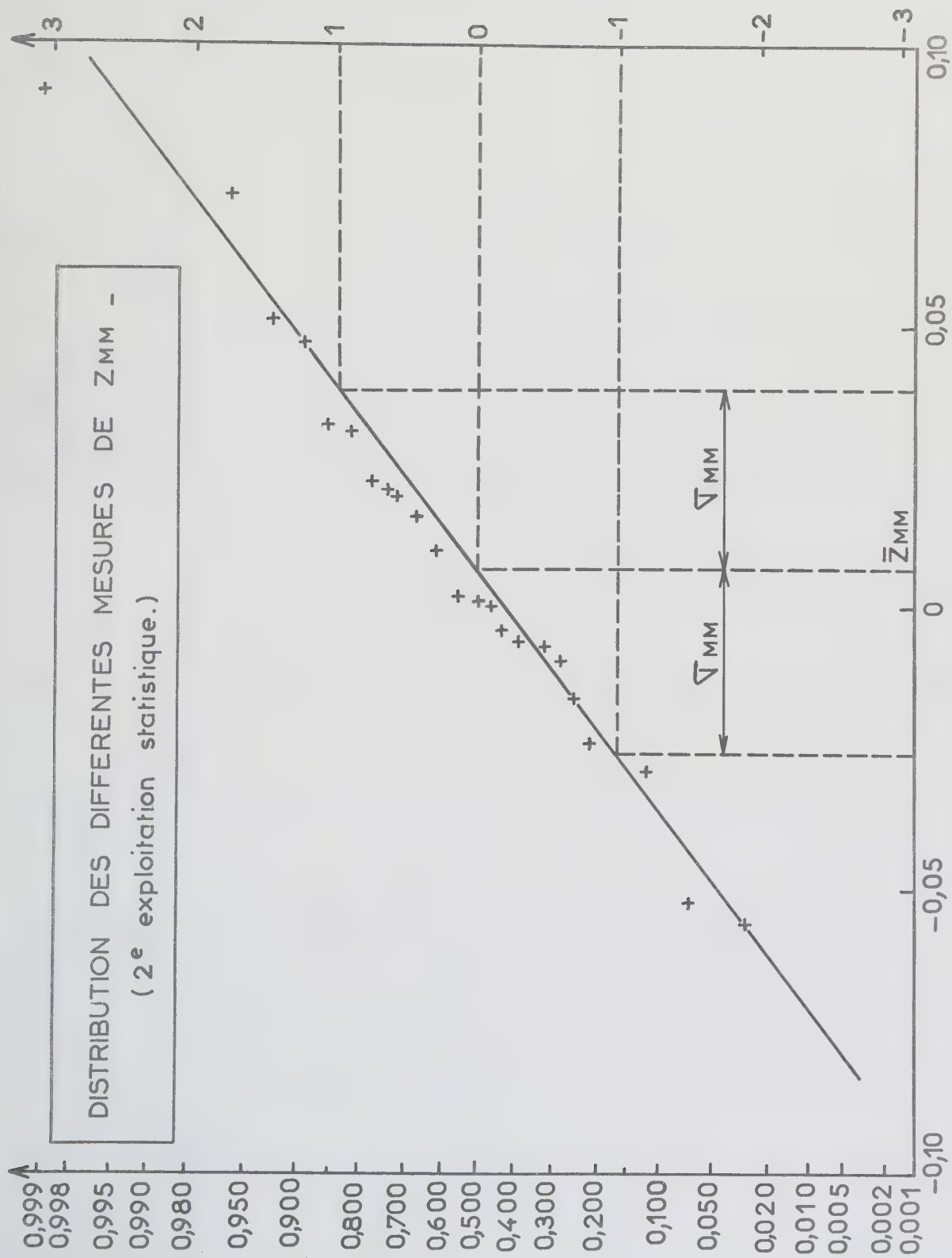


FIGURE VI.3

EXPLOITATION STATISTIQUE DES EXPERIENCES DE CONVERSION
D'ORDRE 2. EVALUATION DE L'ETAT DE MELANGE DES MOLECULES
DANS LE REACTEUR.

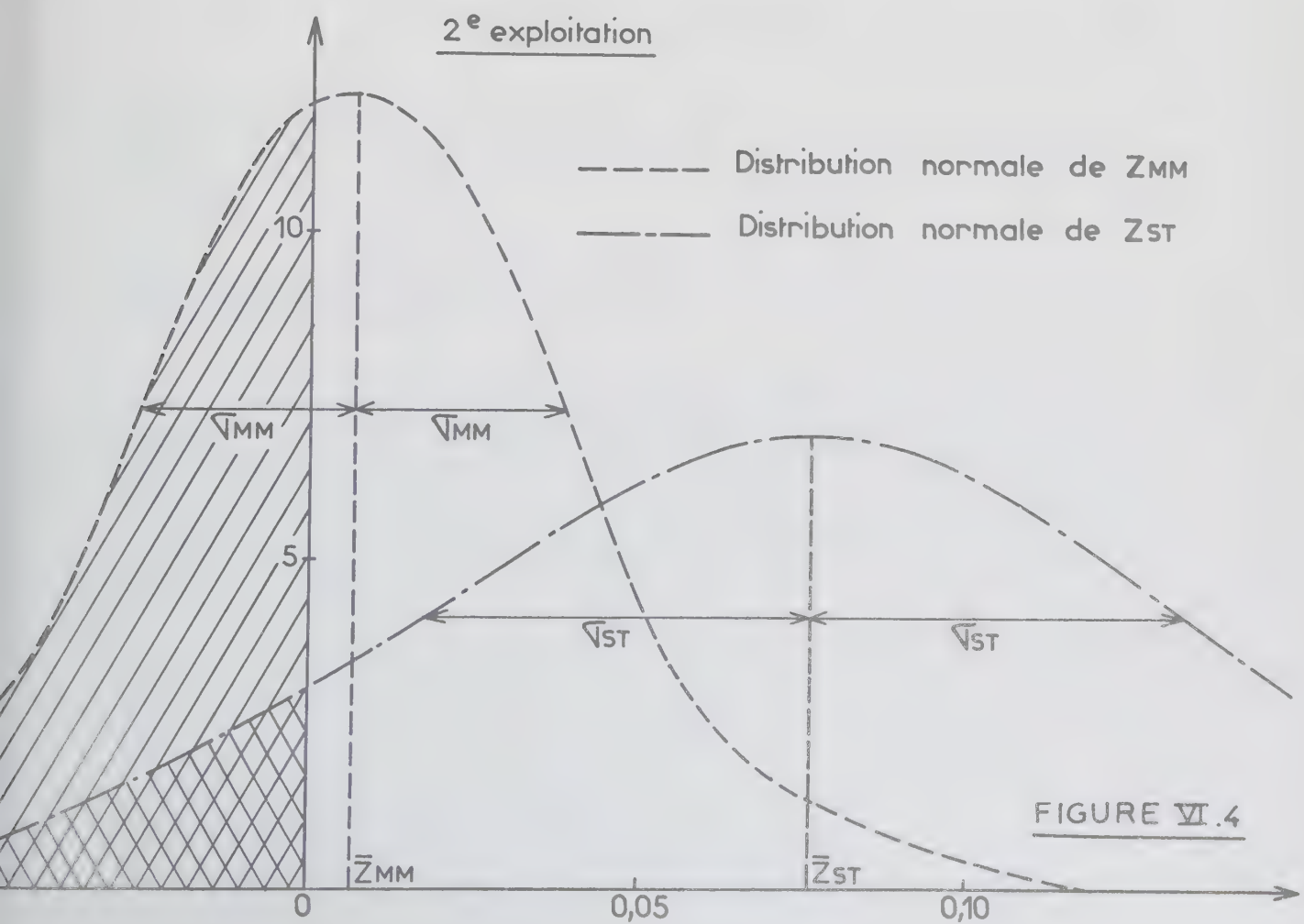
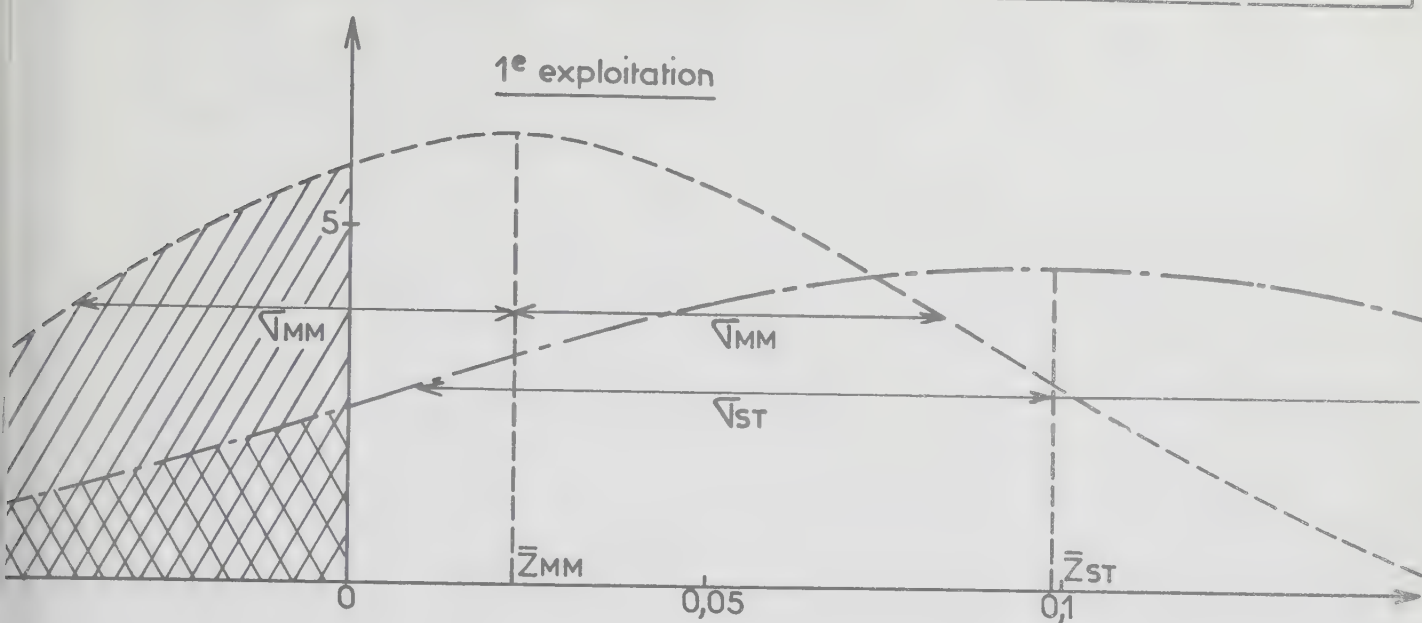


FIGURE VI.4

Cependant, si nous considérons les expériences de conversion les moins poussées (expériences n° 54, 55, 58, 59), nous constatons, dans le tableau ci-dessous, que la conversion de l'ester devient nettement supérieure à celle relative au mélange minimal. Ceci est en contradiction avec le fait que pour des réactions d'ordre supérieur à 1, le mélange minimal des molécules dans le réacteur conduit à la conversion maximale des réactifs.

n° de l'expérience	$[Y_{EXP}]$	$Y_{ST}(k_{SV})$	$Y_{ST}(k_T)$	$Y_{ST}(k_{ICT})$
54	0,196 - 0,200	0,202	0,207	0,212
55	0,179 - 0,182	0,184	0,188	0,193
58	0,227 - 0,241	0,234	0,238	0,242
59	0,212 - 0,217	0,213	0,217	0,221

Nous vérifions ainsi, de manière indirecte, les valeurs trouvées par S. VILLERMAUX et la conclusion déduite sur le mélange des molécules dans le réacteur.

VI.433 - Remarques sur les valeurs de la conversion calculées à partir des deux modèles d'écoulement

Les valeurs (Tableau VI.2) sont évaluées avec des hypothèses telles qu'il est logique de les trouver voisines de Y_{MM} . Il en résulte que l'accord avec les valeurs expérimentales (le mélange est maximal dans le réacteur) n'est dû qu'aux hypothèses faites pour leurs calculs.

Les deux modèles d'écoulement rendent compte des DTS du fluide, mais ils n'apportent rien sur la connaissance de son état de mélange dans le réacteur.

Un écoulement idéal du type piston dans le réacteur, conduit à des valeurs théoriques Y_{PIST} inférieures à celles relatives au mélange minimal Y_{ST} . Lorsque la DTSE est peu dispersée, un réacteur idéal piston permet, avec une bonne approximation, le calcul de la conversion des réactifs pour une réaction d'ordre 1. Pour une réaction d'ordre différent de 1, il n'en est rien, à moins que le mélange des molécules dans le réacteur soit minimal ou maximal, selon que l'ordre est supérieur ou égal à 1.

VI.5 - CONCLUSIONS

L'étude d'une réaction d'ordre 2 nous confirme que, pour un processus chimique où la vitesse de réaction n'est pas une fonction linéaire de la concentration, la connaissance de la DTSE du fluide n'est pas suffisante pour déterminer la conversion des réactifs à la sortie des réacteurs. Il est nécessaire de connaître l'état de mélange des molécules, et dans le cas du réacteur expérimental, nous pouvons dire qu'il est maximal. Le prémélangeur doit le favoriser, et il est évident que le garnissage ne peut qu'augmenter le brassage.

Les faibles écarts existant entre les conversions relatives aux mélanges maximal et minimal, ne permettent pas d'envisager une variation de l'état de mélange, la DTSE du fluide étant conservée.

Ce serait là une étude très intéressante nous donnant le moyen de connaître les paramètres susceptibles de changer le mélange des molécules sans modifier la DTSE du fluide. Elle nous permettrait de préciser les variations de la fonction $g(t)$, introduite dans notre modèle théorique de mélange intermédiaire, en fonction de ces mêmes paramètres.

Nous pensons aborder ce problème, dans un délai proche, par l'étude du réacteur où les deux mélanges extrêmes conduisent aux conversions des réactifs les plus différentes : le réacteur parfaitement agité.

ANNEXE VI.1

ROLE DE L'ENSEMBLE CELLULES DE MESURE - TUBE DE CONVERSION TOTALE DANS LES EXPERIENCES DE CONVERSION CHIMIQUE D'ORDRE 2

Nous ne rappelons pas le rôle théorique de l'ensemble (ANNEXE V.1). Nous exposons ici, son rôle pratique dans les expériences de conversion chimique d'ordre 2.

VI.11 - Conductances indiquées par les sondes 3 et 4, le réacteur expérimental étant parcouru successivement par des solutions d'hydroxyde et d'acétate de sodium

A la température de nos expériences de conversion ($\theta = 32,0^{\circ}\text{C}$), nous déterminons les conductances des sondes 3 et 4 pour des solutions d'hydroxyde et d'acétate de sodium de concentrations voisines de celles de l'hydroxyde à l'entrée du réacteur.

Les conductances sont des fonctions linéaires des concentrations (figures A VI.1.1 et A VI.1.2) passant sensiblement par l'origine.

Pour une même valeur de la concentration en hydroxyde ou en acétate, il existe un rapport constant entre les conductances des sondes 3 et 4, égal à celui des constantes de cellule. Nous trouvons dans les deux cas :

$$\rho = \frac{G_3}{G_4} = 0,89$$

Nous avons également évalué le rapport des conductances de la sonde 4, le fluide étant en écoulement, puis au repos. Nous trouvons dans les deux cas :

$$\beta = \frac{G_4}{G_{4R}} = 1,015 \Rightarrow \frac{G_3}{G_{4R}} = 0,905$$

Les figures A VI.1.1 et A VI.1.2 nous permettent de mettre en place les points 1 et 2' de la droite de variation des conductances des sondes 3 et 4 au cours de la réaction de saponification. Le point 1 nécessite cependant la connaissance de $[\text{OH}^-]_{\text{entrée}}$.

ΔG en mV

VARIATION DE LA CONDUCTANCE DES SONES CONDUCTIMETRIQUES
EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN HYDROXYDE DE SODIUM.

● Sonde conductimétrique 4.

+ Sonde conductimétrique 3.

rapport moyen des constantes de cellule $\frac{G_3}{G_4} = 0,89$

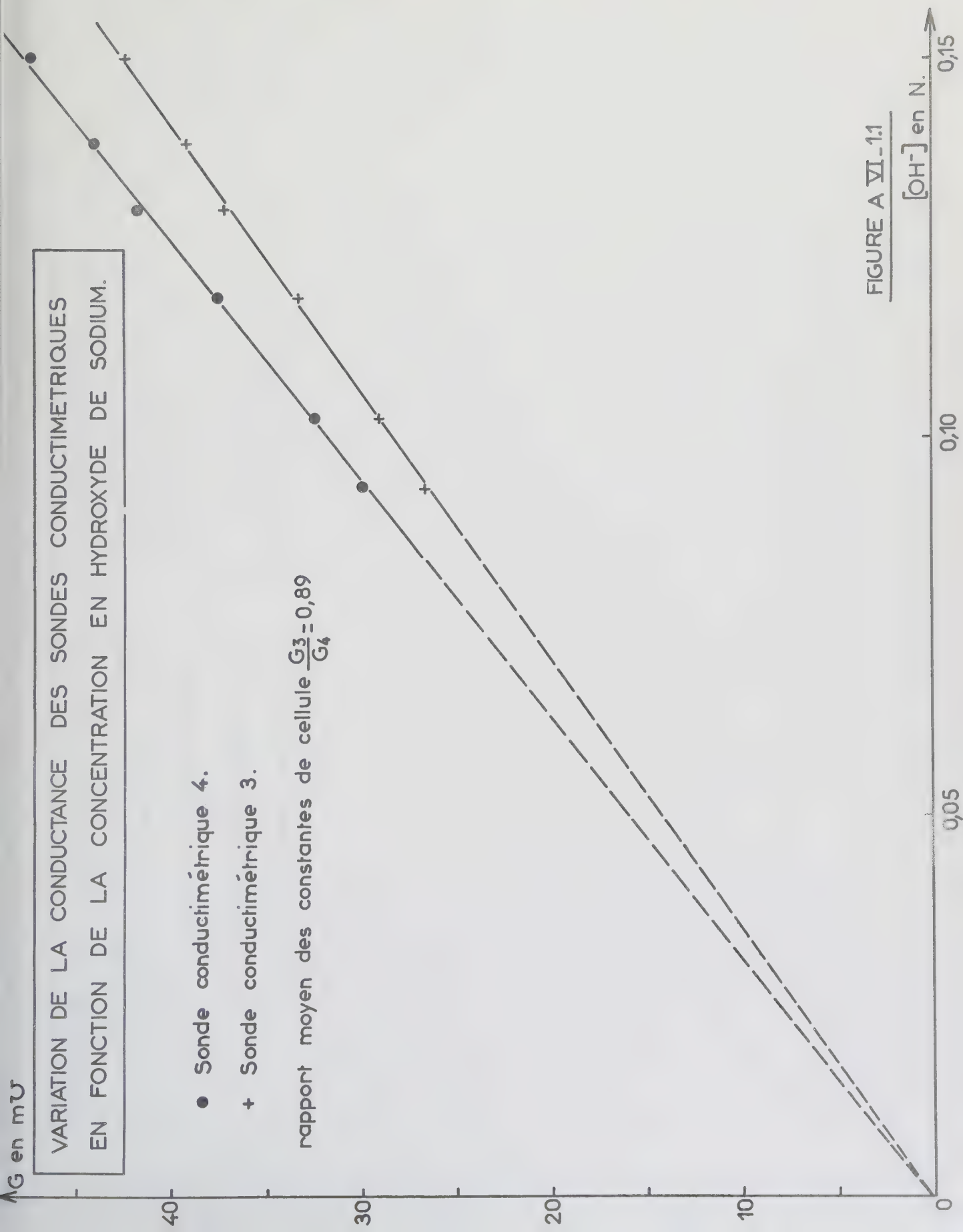


FIGURE A VI.-1.1

$[\text{OH}^-]$ en N.

G en mU

VARIATION DE LA CONDUCTANCE DES SONDES CONDUCTIMETRIQUES EN
FONCTION DE LA CONCENTRATION EN ACETATE DE SODIUM.

- Sonde conductimétrique 4.
- + Sonde conductimétrique 3.

rapport moyen des constantes de cellule : $\frac{G_3}{G_4} = 0,89$

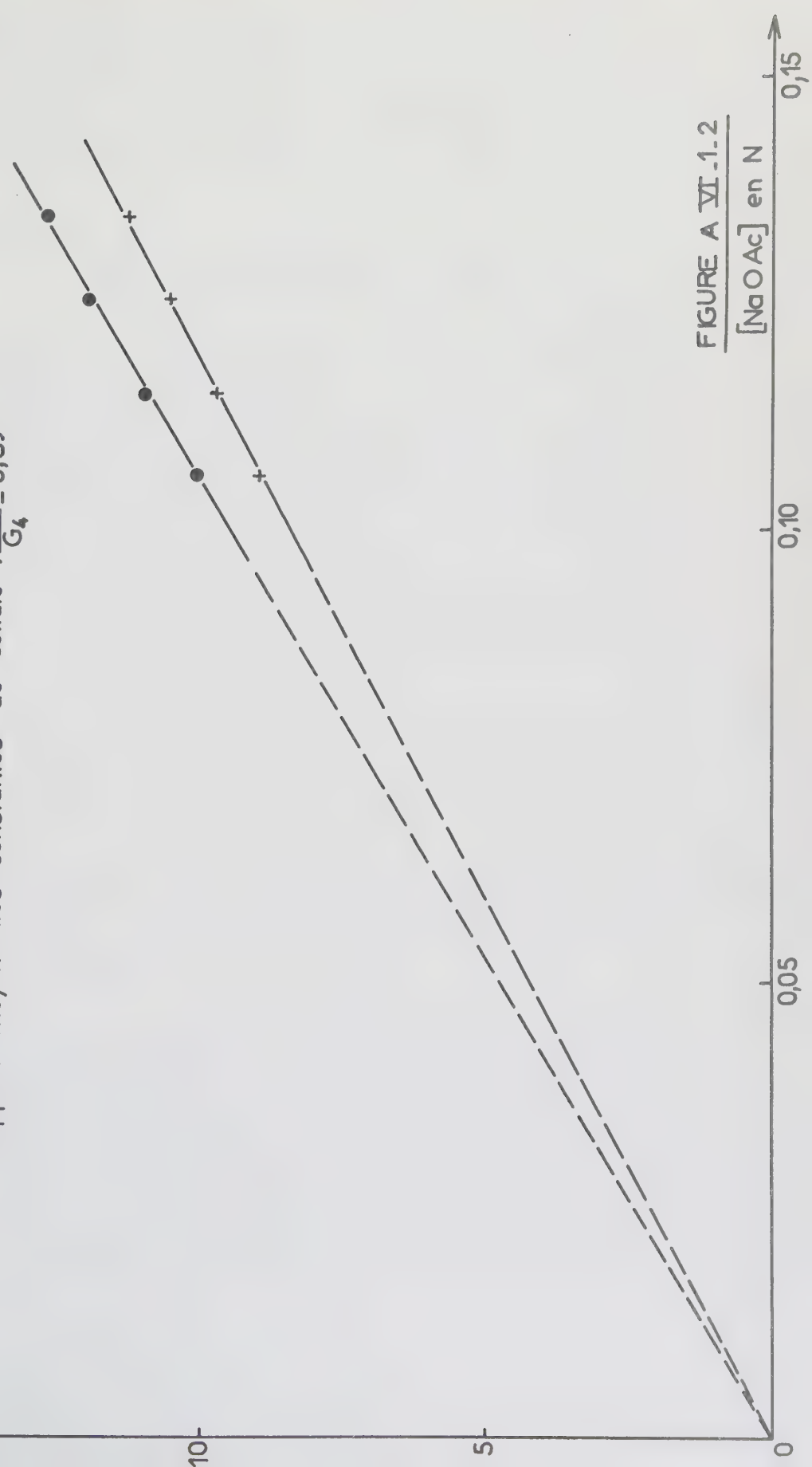


FIGURE A VI.1.2
 $\frac{[NaOAc]}{[NaOAc]}$ en N

VI.12 - Concentration de l'hydroxyde à l'entrée du réacteur

Les débits respectifs d'acétate et d'hydroxyde dans le réacteur étant atteints, par pesée et correction de densité, un dosage de l'hydroxyde de sodium du bac de stockage permet la détermination de $[\text{OH}^-]_{\text{entrée}}$.

En effet :

$$[\text{OH}^-]_{\text{entrée}} = \frac{Q_{[\text{OH}^-]}}{Q_{[\text{OH}^-]} + Q_{[\text{EtOAc}]}} [\text{OH}^-]_{\text{stockage}}$$

VI.13 - Rôle des sondes conductimétriques 3 et 4 durant une expérience de conversion chimique

Envisageons une expérience de conversion dans le réacteur. Le régime permanent étant établi, nous arrêtons les débits du fluide réactionnel. Au préalable nous notons la valeur de la conductance de la sonde 3, G_3 , et nous prélevons un volume de 200 ml du fluide réactionnel.

L'acétate, partiellement converti au niveau de la sonde 4 et dans la prise d'échantillon, évolue en réacteur fermé, et au bout d'un temps suffisant, il a totalement réagi. Le temps nécessaire est relativement court, car l'ester résiduel est en présence d'un gros excès d'hydroxyde.

A ce moment, le fluide étant au repos, la conductance de la sonde 4, G_{4R} , et le dosage de l'hydroxyde en excès $[\text{OH}^-]_{\text{excès}}$ de la prise d'échantillon, permettent la détermination du point 3 relatif à la sonde 4. Puisque nous connaissons β nous pouvons mettre en place le point 3 relatif à la sonde 4, le fluide étant en écoulement.

La figure A VI.1.1 et la valeur de $[\text{OH}^-]_{\text{entrée}}$ nous donnent le point 1 de la sonde 4. Nous savons donc déterminer la droite de variation de la conductance de la sonde 4 au cours de la réaction. Celle relative à la sonde 3 se déduit par affinité puisque nous connaissons le rapport ρ des constantes de cellule.

L'acétate étant volatil, au bout de cinq à six heures, sa concentration dans le bac de stockage a diminué de 7 à 10 %. Les quantités d'hydroxyde et d'ester sont suffisantes pour réaliser une nouvelle mesure, les débits des réactifs étant identiques à ceux de l'expérience initiale. La concentration en hydroxyde à l'entrée du réacteur ne change pas, celle de l'ester et l'excès d'hydroxyde seuls varient. Nous obtenons un nouveau point 3, 3', pour la droite de variation qui se trouve définie par trois points au lieu de 2 (figures A VI.1.3 et A VI.1.4). Les figures A VI.1.3 et A VI.1.4 nous montrent que la conductance des sondes, obtenue par extrapolation des droites de variation pour

ΔG en mU

VARIATION DE LA CONDUCTANCE DES SONDES CONDUCTIMÉTRIQUES
AU COURS DE LA RÉACTION DE SAPONIFICATION.

DETERMINATION DE LA CONCENTRATION EN HYDROXYDE DE
SODIUM À LA SORTIE DU RÉACTEUR.

- Sonde conductimétrique 4
- + Sonde conductimétrique 3
- Numéro de l'expérience -

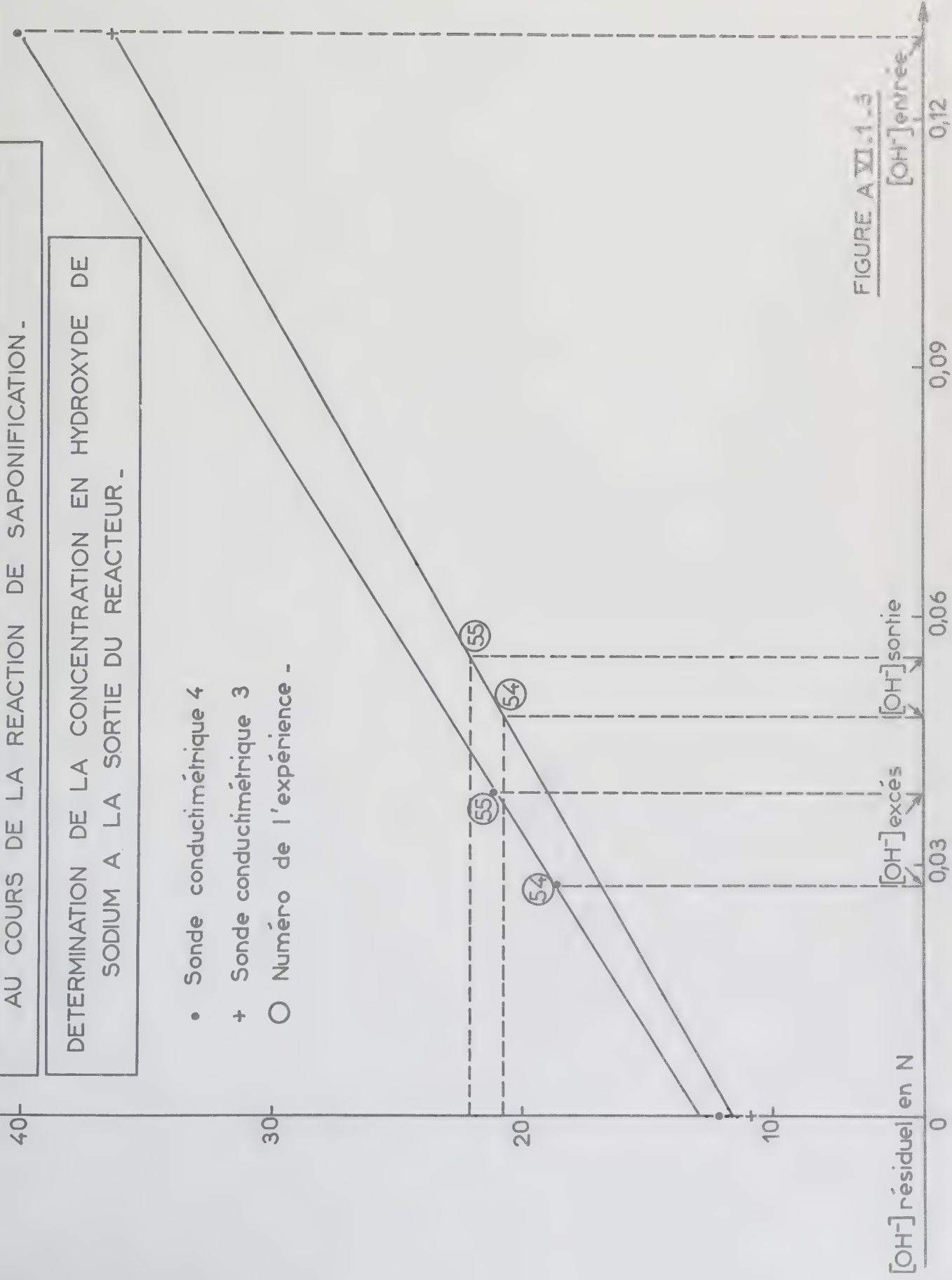


FIGURE A VI.1.1-3

AG en mV

VARIATION DE LA CONDUCTANCE DES SONDES CONDUCTIMÉTRIQUES
AU COURS DE LA RÉACTION DE SAPONIFICATION.

DETERMINATION DE LA CONCENTRATION EN HYDROXYDE
DE SODIUM À LA SORTIE DU RÉACTEUR.

- Sonde conductimétrique 4.
- + Sonde conductimétrique 3.
- Numéro de l'expérience.

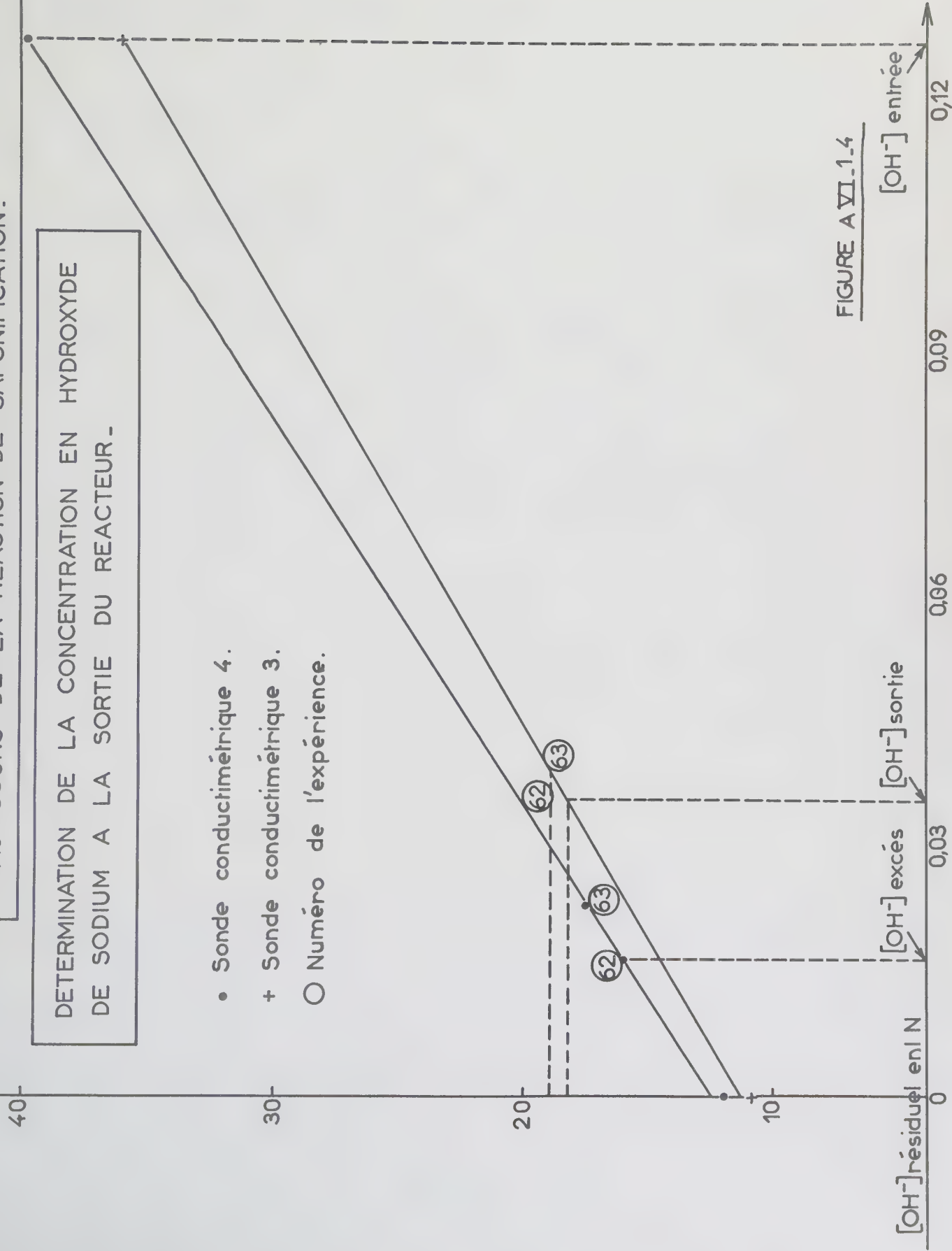


FIGURE A VI.1.4

$[\text{OH}^-]_{\text{restant}} = 0$, est supérieure à celle déterminée à partir de la figure A.VI.1.2.

La concentration en acétate d'éthyle à l'entrée du réacteur est égale à :

$$C_o = [\text{OH}^-]_{\text{entrée}} - [\text{OH}^-]_{\text{excès}}$$

Nous connaissons $G_3 = f([\text{OH}^-]_{\text{restant}})$, la valeur expérimentale de G_3 nous donne la concentration restante d'hydroxyde à la sortie du réacteur, soit $[\text{OH}^-]_{\text{sortie}}$.

La conversion, à la sortie du réacteur étudié, est égale à :

$$Y_{\text{EXP}} = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{sortie}} - [\text{OH}^-]_{\text{excès}}}{[\text{OH}^-]_{\text{entrée}} - [\text{OH}^-]_{\text{excès}}} \quad \text{avec}$$

$$C_o = [\text{OH}^-]_{\text{entrée}} - [\text{OH}^-]_{\text{excès}}$$

$$M = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{entrée}}}{C_o} = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{entrée}}}{[\text{OH}^-]_{\text{entrée}} - [\text{OH}^-]_{\text{excès}}}$$

ANNEXE VI.2

DETERMINATION DE LA CONVERSION, POUR LE 1er MODELE D'ECOULEMENT DANS LE CAS D'UNE REACTION CHIMIQUE D'ORDRE 2

Le modèle théorique étant représenté sur la figure 1, le calcul de la conversion dans les hypothèses faites, revient à déterminer la conversion propre à chacun des réacteurs parfaitement agités du modèle.

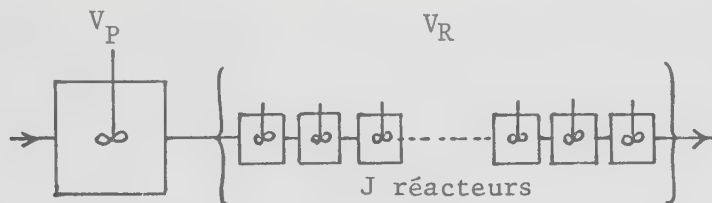


Figure 1

VI.21 - Calcul de Y_{PRE}

Pour un réacteur parfaitement agité, où le temps de passage du fluide dans le réacteur est τ , la conversion Y de la réaction est donnée par la relation :

$$\tau = \frac{Co (Y_E - Y_S)}{r(Y_S)} \quad (1)$$

- Y_E , Y_S désignent respectivement les conversions à l'entrée et à la sortie du réacteur.

- $r(Y_S)$ est la vitesse de la réaction à la sortie du réacteur.

Dans le cas d'une réaction chimique d'ordre 2 et pour le prémélangeur, nous avons :

$$\tau_P = \frac{1 - Y_{PRE}}{k Co Y_{PRE} (M - 1 + Y_{PRE})} \quad (2)$$

$$(2) \Rightarrow \text{avec } A_P = kCo\tau \quad Y_{PRE} = \frac{1}{2} \left[- \left(M-1 + \frac{1}{A_P} \right) + \left[\left(M-1 + \frac{1}{A_P} \right)^2 + \frac{4}{A_P} \right]^{1/2} \right] \quad (3)$$

VI.22 - Calcul de Y_{CRPA}

Co' étant la concentration de l'ester à l'entrée de la cascade ($Co' = Co \cdot Y_{PRE}$), nous définissons les conversions dans la cascade de réacteurs parfaitement agités par rapport à Co comme il est indiqué sur la figure 2.

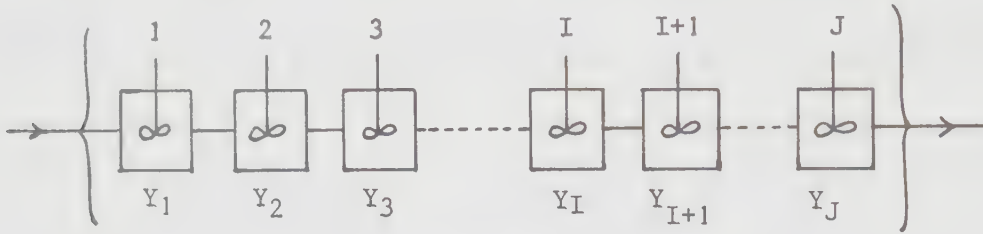


Figure 2

Le temps de passage du fluide dans chaque mélangeur est $\frac{\tau_R}{J}$. D'après le paragraphe précédent, nous avons :

$$\frac{\tau_R}{J} = \frac{1 - Y_1}{kCo' Y_1 (M'-1+Y_1)} \Leftrightarrow Y_1 = \frac{1}{2} \left[- \left(M'-1 + \frac{1}{a} \right) + \left[\left(M'-1 + \frac{1}{a} \right)^2 + \frac{4}{a} \right]^{1/2} \right] \quad (4)$$

$$** a = \frac{kCo' \cdot \tau_R}{J} = \frac{kCo\tau_R}{J} \cdot Y_{PRE} = \frac{A_R}{J} \cdot Y_{PRE} \quad (5)$$

** M' est le rapport des concentrations d'hydroxyde et d'ester à l'entrée de la cascade :

$$M' = \frac{M Co - Co(1-Y_{PRE})}{Co Y_{PRE}} = \frac{M-1+Y_{PRE}}{Y_{PRE}} \quad (6)$$

$$\frac{\tau_R}{J} = \frac{Y_1 - Y_2}{kCo' Y_2 (M'-1+Y_2)} \Leftrightarrow Y_2 = \frac{1}{2} \left[- \left(M'-1 + \frac{1}{a} \right) + \left[\left(M'-1 + \frac{1}{a} \right)^2 + \frac{4Y_1}{a} \right]^{1/2} \right]$$

$$\frac{\tau_R}{J} = \frac{Y_2 - Y_3}{kCo' Y_3 (M'-1+Y_3)} \Leftrightarrow Y_3 = \frac{1}{2} \left[- \left(M'-1 + \frac{1}{a} \right) + \left[\left(M'-1 + \frac{1}{a} \right)^2 + \frac{4Y_2}{a} \right]^{1/2} \right]$$

Y_I et Y_{I+1} sont liés par la relation de récurrence :

$$Y_{I+1} = \frac{1}{2} \left[- \left(M' - 1 + \frac{1}{a} \right) + \left[\left(M' - 1 + \frac{1}{a} \right)^2 + \frac{4Y_I}{a} \right]^{1/2} \right] \quad (7)$$

La relation (7) et la valeur initiale de Y_1 permettent de calculer, par itération, la valeur de Y_J égale à Y_{CRPA} .

Ce calcul répétitif est réalisé numériquement en programmant les relations (4), (5), (6), (7) sur l'ordinateur IBM 1130 (programme VI.1).

VI.23 - Nous savons calculer Y_{PRE} , Y_{CRPA} d'où le produit.

ANNEXE VI.3

DETERMINATION DE LA CONVERSION, POUR LE 2ème MODELE D'ECOULEMENT DANS LE CAS D'UNE REACTION CHIMIQUE D'ORDRE 2

Le modèle d'écoulement étant représenté sur la figure 1, le calcul de la conversion, à la sortie du réacteur, revient à déterminer la conversion relative au prémélangeur et au réacteur diffusionnel à dispersion axiale.

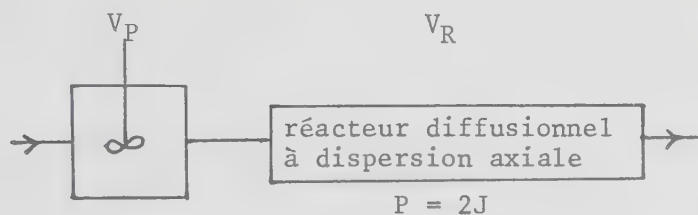


Figure 1

VI.31 - Calcul de Y_{PRE}

Il a été fait en annexe VI.2.

VI.32 - Calcul de Y_{D-A}

Un bilan de matière en ester entre les points d'abscisses réduites x et $x+dx$ du réacteur, nous montre que $Y(x)$ est solution de l'équation différentielle du 2ème ordre :

$$\frac{1}{P} \frac{d^2 Y}{dx^2} - \frac{dY}{dx} - A'_R Y (Y+M-1) = 0 \quad (1)$$

$$\text{où } A'_R = A_R \cdot Y_{PRE}$$

avec comme conditions aux limites :

$$Y = 1 \text{ pour } x = 0 \quad (2)$$

$$Y \text{ reste borné pour } x \rightarrow +\infty \quad (3)$$

L'équation différentielle (1) est résolue numériquement avec une procédure d'intégration RUNGE KUTTA du 4ème ordre. L'intégration numérique à partir de $x = 0$ est instable [22], [23] et il faut commencer le calcul numérique à partir de $x = +\infty$: l'intégration de (1) est réalisée à l'envers.

Afin d'avoir un pas d'intégration positif, nous faisons le changement de variable : $Z = 1 - x$

$$\left\{ \begin{array}{l} (1) \\ (2) \\ (3) \end{array} \right. \iff \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{P} \frac{d^2 Y}{dZ^2} + \frac{dY}{dZ} - A'_R Y (Y+M-1) = 0 \\ Y = 1 \text{ pour } Z = 1 \\ Y \text{ est borné pour } Z = -\infty \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (1') \\ (2') \\ (3') \end{array}$$

Y_{D-A} est la solution de (1') correspondant à $Z = 0$. L'intégration numérique nous montre que Y_{D-A} , avec nos paramètres expérimentaux, est pratiquement indépendant de la valeur initiale Z_0 de Z , pour des valeurs de Z_0 inférieures à -1.

La résolution numérique de (1'), (2'), (3') à partir de $Z_0 = -1$, est effectuée par la méthode du tir [24]. Nous fixons des conditions initiales en nombre suffisant :

$$\text{pour } Z_0 = -1 \quad \left\{ \begin{array}{l} Y(Z_0) = AM \text{ avec } 0 < AM < 1 \\ \left(\frac{dY}{dZ} \right)_{Z=Z_0} = 0 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (4') \\ (5') \end{array}$$

La condition (5') résulte de la (3'). Nous aurions pu également prendre comme conditions initiales :

$$\text{pour } Z_0 = -1 \quad \left\{ \begin{array}{l} Y(Z_0) = 0 \\ \left(\frac{dY}{dZ} \right)_{Z=Z_0} = m \text{ avec } m > 0 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (4'') \\ (5'') \end{array}$$

Les deux systèmes de conditions sont équivalents, nous optons pour le premier.

Avec les conditions (4') et (5'), la méthode de RUNGE KUTTA permet de calculer la valeur de $Y(0)$ et $Y(1)$.

Si $Y(1) = 1$, nous avons $Y_{D-A} = Y(0)$; si $Y(1) \notin [1-\epsilon, 1+\epsilon]$ ($\epsilon = 10^{-3}$) nous choisissons une nouvelle valeur de AM et nous re-

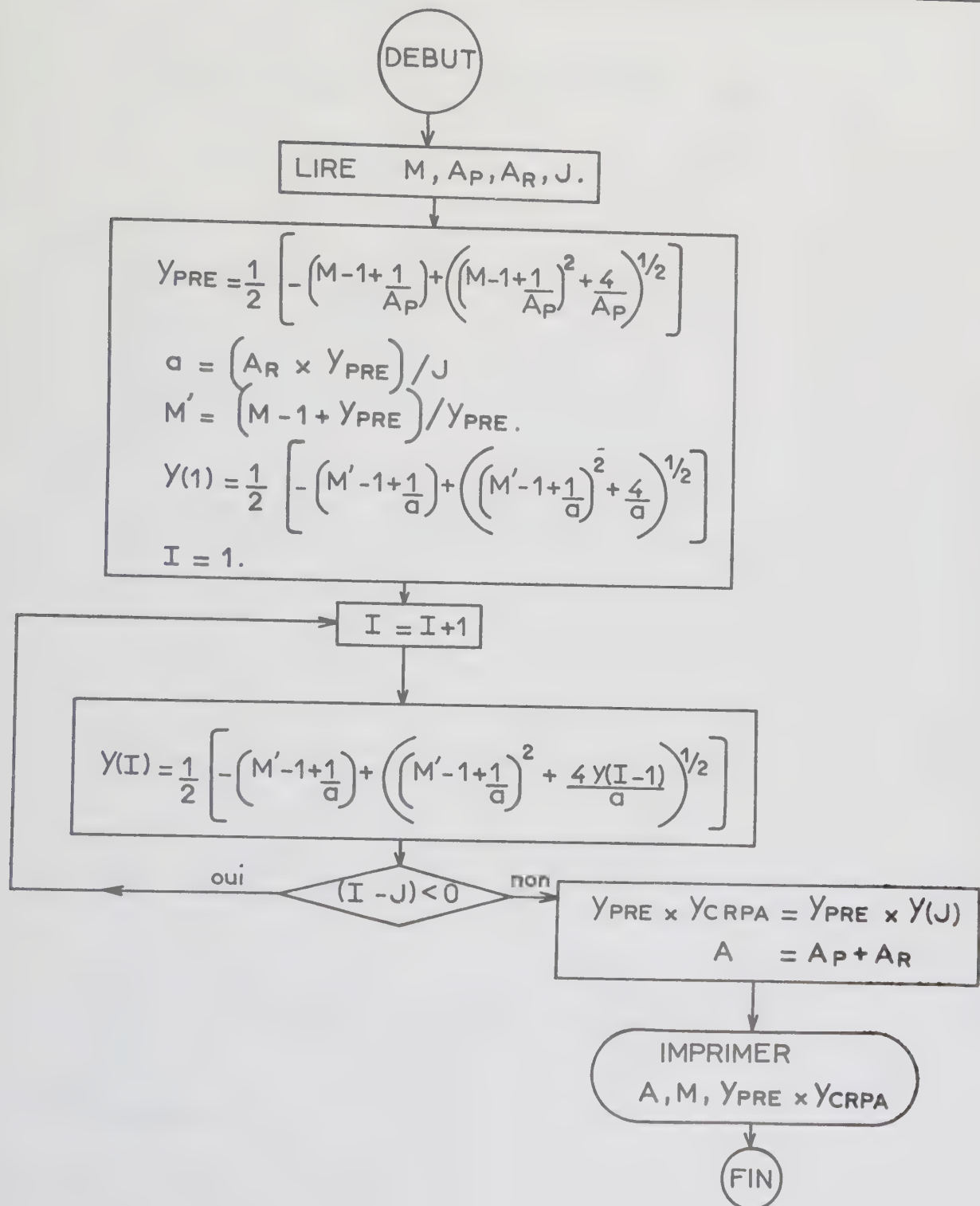
commençons le calcul. Nous utilisons la méthode de substitution [25] pour déterminer la suite des différents AM.

Les diverses étapes du calcul sont réalisées par le programme VI.1.

VI.33 - Nous savons calculer Y_{PRE} , Y_{D-A} d'où le produit.

ORGANIGRAMME VI.1.

CALCUL DE $Y_{PRE} \times Y_{CRPA}$ POUR UNE REACTION D'ORDRE 2.



PROGRAMME DE CALCUL VI.1

CALCUL DE $Y_{PRE} \cdot Y_{D-A}$ POUR UNE REACTION D'ORDRE 2

```
// JOB T
// FOR
  SUBROUTINE CRF (T,Y,TRAV)
    REAL M
    DIMENSION Y(2), TRAV(2)
    COMMON P,M,A
    TRAV(1) = A*P*Y(2) * (Y(2) + M-1) - P*Y(1)
    TRAV(2) = Y(1)
    RETURN
  END

// FOR
  SUBROUTINE CRRK (TO,YO,T,Y,N,CRF)
    DIMENSION YO(2),Y(2),A1(2),A2(2),A3(2),A4(2),TRAV(2)
    H = T - TO
    CALL CRF (TO,YO,TRAV)
    DO 1 I = 1,N
      A1(I) = H*TRAV(I)
1    Y(I) = YO(I) + A1(I)/2
      T = TO + H/2.
      CALL CRF (T,Y,TRAV)
      DO 2 I = 1,N
        A2(I) = H*TRAV(I)
2    Y(I) = YO(I) + A2(I)/2.
      CALL CRF (T,Y,TRAV)
      DO 3 I = 1,N
        A3(I) = H*TRAV(I)
3    Y(I) = YO(I) + A3(I)
      T = TO + H
      CALL CRF (T,Y,TRAV)
      DO 4 I = 1,N
        A4(I) = H*TRAV(I)
4    Y(I) = YO(I) + (A1(I)+2*A2(I)+2*A3(I)+A4(I))/6.
      RETURN
    END

// FOR
  REAL MPRIM, M
```

```

EXTERNAL CRF
DIMENSION YO(2), Y(2)
COMMON P, MPRIM, ARP
P = 104
WRITE (3,1) P
1  FORMAT (//, 'CALCUL DE YPRE * YD-A', //, 10X, 'P = ', F8.3, //)
2  READ (2,3) M, AP, AR
3  FORMAT (3 E 13.6)
   IF (M) 18, 18, 4
4  YPRE = 0,5 * (-(M-1+1/AP) + ((M-1+1/AP)**2 + 4/AP)**0,5)
   MPRIM = (M-1+YPRE)/YPRE
   ARP = AR * YPRE
   H = 0.01
   B = 0.
   C = 1.
5  YO(2) = (B+C)/2
   AM = YO(2)
   YO(1) = 0.
   TO = -1.
6  T = TO + H
   CALL CRRK (TO, YO, T, Y, 2, CRF)
   IF (T+0.0001) 9, 7, 7
7  IF (T-0.0001) 8, 9, 9
8  YDA = Y(2)
9  IF (T-1.0001) 10, 12, 18
10 IF (T-1+H) 11, 11, 12
11 TO = TO+H
   YO(1) = Y(1)
   YO(2) = Y(2)
   GO TO 6
12 IF (ABS (Y(2)-1)-0.001) 16, 16, 13
13 IF (Y(2)-1) 14, 16, 15
14 B = (B+C)/2.
   GO TO 5
15 C = (B+C)/2
   GO TO 5
16 YY = YPRE * YDA
   A = AP + AR
   WRITE (3,14) M, A, YY
17 FORMAT (/, 'M = ', E13.6, 4X, 'A = ', E13.6, 4X, 'YPRE * YD-A = 'E13.6)
   GO TO 2
18 CALL EXIT
   END

```

Références du chapitre VI et de ses annexes

- [1] HOVORKA R.B., Ph. D. Thesis, Case Institute of Technology, Cleveland, Ohio, (1961)
- [2] CONSTANTINIDES A., M. Sci. Thesis, Ohio State University, (1964)
- [3] Mc WHARF J.E., Ph. D. Thesis, University of Rochester, (1967)
- [4] DAY J.N.E., INGOLD C.K., Trans. Faraday Soc., 37, 686, (1941)
- [5] BENDER M.L., J. Am. Chem. Soc., 73, 1626, (1951)
- [6] BENDER M.L., Chem. Revs., 60, 53, (1963)
- [7] DANCKWERTS P.V., Chem. Eng. Sci., 8, 93, (1958)
- [8] ROSS J.M., O'BRIEN G., Ph. D. Thesis, University of Pennsylvania, (1966)
- [9] ZWIETERING, Th. N., Chem. Eng. Sci., 11, 1, (1959)
- [10] NAOR P., SHINNAR R., I&EC Fundamentals, 2, 278, (1963)
- [11] HIMMELBLAU D.M., BISCHOFF K.B., Process Analysis and Simulation, John Wiley & Sons Inc, 73, (1968)
- [12] NG D.Y.C., RIPPIN D.W.T., Third European Symposium on Chemical Reaction Engineering, Amsterdam Sept 1964 page 161, Pergamon Press, Oxford, (1965)
- [13] WEINSTEIN H., ADLER R.J., Chem. Eng. Sci. 22, 65, (1967)
- [14] RIPPIN D.W.T., Chem. Eng. Sci., 22, 247, (1967)
- [15] OLSSON H., Z. Phy. Chem., 118, 99, (1925)
133, 233, (1928)
- [16] International Critical Tables, Mc Graw-Hill Book Co. Vol. VII, 130, (1928)
- [17] SALDICK J., HAMMETT L.P., J.A.C.S., 72, 283, (1950)
- [18] NAIR P.M., ANANTAKRISHNAN S.V., Proc. Ind. Acad. Sci., A, 230, (1950) A, 201, (1952)
- [19] TOMMILA E., KOIVISTO A., LYYRA J.P., ANTELL K., HEIMO S., An. Acad. Sci. Fennicae, AM 47, 3, (1952)
- [20] VIGNES J.P., TRAMBOUZE P.J., Chem. Eng. Sci., 17, 73, (1962)

- [21] VILLERMAUX S., Communication personnelle
- [22] ARIS R., Introduction of the analysis of chemical reactors, Prentice Hall, Inc Englewood Cliffs, N.J., 300, (1965)
- [23] FAN L.T., BAILIE R.C., Chem. Eng. Sci., 13, 63, (1960)
- [24] LEGRAS J., Précis d'analyse numérique, Dunod, 197, (1963)
- [25] LEGRAS J., Précis d'analyse numérique, Dunod, 11, (1963)

Abréviations et notations du chapitre VI et de ses annexes

- Abréviations -

DTS	: courbe de distribution de temps de séjour
DTSE	: courbe de distribution expérimentale de temps de séjour

- Notations -

t	: temps réel en s.
τ	: temps de passage du fluide dans le réacteur expérimental en s.
τ_P	: temps de passage du fluide dans le prémélangeur du modèle d'écoulement en s.
τ_R	: temps de passage du fluide dans la cascade de réacteurs parfaitement agités ou dans le réacteur diffusionnel équivalent en s.
τ	$= \tau_P + \tau_R$.
θ	: temps réduit : $\theta = \frac{t}{\tau}$
$E(t)$	: DTSE normée en temps réel
$E(\theta)$	: DTSE normée en temps réduit
$\Lambda(t)$	: fonction de distribution intensité en temps réel.
$\Lambda(\theta)$	: fonction de distribution intensité en temps réduit.
P	: critère de Péclet axial du réacteur diffusionnel.
J	: nombre de réacteurs parfaitement agités de la cascade
α	: rapport du volume du prémélangeur du modèle d'écoulement au volume total du réacteur : $\alpha = \frac{\tau_P}{\tau}$.
$[\text{OH}^-]_{\text{entrée}}$	: concentration de l'hydroxyde de sodium à l'entrée du réacteur en mole/l.

$[\text{OH}^-]_{\text{sortie}}$	:	concentration de l'hydroxyde de sodium à la sortie du réacteur en mole/l.
Co	:	concentration de l'acétate d'éthyle à l'entrée du réacteur en mole/l.
$[\text{OH}^-]_{\text{excès}}$	=	$[\text{OH}^-]_{\text{entrée}} - \text{Co}$ en mole/l.
M	=	$\frac{[\text{OH}^-]_{\text{entrée}}}{\text{Co}}$
k	:	constante de vitesse de la réaction en $\frac{\text{l}}{\text{mole.mn}}$.
A	=	$k\text{Co}\tau$ où τ est exprimé en mn.
A_P	=	$k\text{Co}\tau_\text{P}$ où τ_P est exprimé en mn.
A_R	=	$k\text{Co}\tau_\text{R}$ où τ_R est exprimé en mn.
Y	=	$\frac{\text{concentration de l'ester à la sortie du réacteur}}{\text{concentration de l'ester à l'entrée du réacteur}}$
Y_PRE	:	valeur de Y pour le prémélangeur évoluant en réacteur parfaitement agité.
Y_CRPA	:	valeur de Y pour la cascade de mélangeurs, chaque mélangeur se comportant en réacteur parfaitement agité.
$\text{Y}_\text{D-A}$	:	valeur de Y pour le réacteur diffusionnel équivalent à la cascade.
Y_PIST	:	valeur de Y pour le réacteur expérimental, l'écoulement étant idéal piston.
$\text{Y}_\text{RF}(t)$	:	valeur de Y pour le réacteur fermé au bout du temps t.
Gi	:	conductance donnée par la sonde conductimétrique i (i = 3,4) en m Ω .

Nom de l'Etudiant : ZOULALIAN André

Nature de la Thèse : DOCTEUR-INGENIEUR

Vu, Approuvé
et Permis d'Imprimer
NANCY, le 20 Janvier 1969

LE DOYEN,

J. AUBRY

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.

Achevé d'imprimer le 28 Janvier 1969
à l'atelier de Documentation Universitaire
3, Rue Sellier, 3 NANCY

Dépôt légal N° 461 Faculté des Sciences Editeur
1er trimestre 1969

